

Bożena DĘBSKA¹, Magdalena BANACH-SZOTT¹ i Małgorzata DRĄG¹

WPŁYW ZANIECZYSZCZENIA GLEB PŁOWYCH WWA NA WYBRANE PARAMETRY JAKOŚCIOWE KWAŚÓW HUMINOWYCH

INFLUENCE OF PAHs POLLUTION OF LUVISOLS ON THE SELECTED PROPERTIES OF HUMIC ACIDS

Abstrakt: Celem pracy było określenie wpływu zanieczyszczeń gleb wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi (WWA) na wybrane właściwości kwasów huminowych. Badania zrealizowano, korzystając z próbek gleb płowych reprezentatywnych dla Regionu Kujawsko-Pomorskiego, pobranych z terenów narażonych i nienarażonych na bezpośrednie zanieczyszczenia WWA. Próbki gleb zanieczyszczono wybranymi WWA - fluoren, antracen, piren i chryzen - w ilości odpowiadającej 10 mg WWA/kg. Zanieczyszczone WWA próbki gleb inkubowano 10, 30, 60, 120, 180 i 360 dni w temperaturze 20±25°C i w stałej wilgotności - 50% PPW. Z próbek gleb przed oraz po 180 i 360 dniach inkubacji wyekstrahowano kwasy huminowe. Dla wyseparowanych kwasów huminowych przeprowadzono analizy: składu pierwiastkowego, spektrometryczne w zakresie UV-VIS i podatności na utlenianie. Wykazano, że wprowadzenie WWA do gleb skutkowało zmianą niektórych parametrów jakościowych kwasów huminowych. Stwierdzono m.in. spadek wartości stopnia utlenienia wewnętrznego oraz wzrost podatności na utlenianie. Zanieczyszczenie gleb WWA jest więc jednym z wielu czynników, które mogą modyfikować właściwości kwasów huminowych.

Słowa kluczowe: WWA, gleby płowe, kwasy huminowe, skład pierwiastkowy, parametry UV-VIS

Wstęp

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) zaliczane są, ze względu na silne działanie rakotwórcze i właściwości mutagenne, do grupy zanieczyszczeń najbardziej szkodliwych dla zdrowia ludzkiego. WWA stanowią grupę związków organicznych zawierających od dwóch do kilku, a nawet kilkunastu pierścieni aromatycznych. Struktury poszczególnych WWA różnią się ułożeniem pierścieni benzenowych w molekuły [1-4].

WWA występują powszechnie w całym środowisku przyrodniczym, jednak szacuje się, że ponad 90% całkowitej ilości tych związków znajduje się w glebie [1]. WWA są zatrzymywane głównie w warstwie próchnicznej gleby [5]. Jak wynika z doniesień literaturowych [6-13], ważnym parametrem decydującym o unieruchamianiu WWA przez gleby jest ilość i jakość materii organicznej. Huminy odznaczają się większą zdolnością sorpcyjną WWA niż kwasy huminowe, natomiast kwasy huminowe silniej wiążą WWA niż kwasy fulwowe [14, 15]. Jednak Pan i in. [16] podkreślają, że WWA sorbowane są zdecydowanie szybciej przez kwasy huminowe i fulwowe niż huminy. Barancikova i Gergelova [6] oraz Plaza i in. [17] wykazali wpływ budowy (właściwości) molekuł kwasów huminowych na ilość zaadsorbowanych WWA.

Celem niniejszej pracy było określenie wpływu zanieczyszczenia gleb WWA na skład pierwiastkowy i parametry spektrometryczne kwasów huminowych. Badania zrealizowano, wykorzystując próbki gleb płowych zanieczyszczone sztucznie wybranymi WWA (antracen, piren, fluoren i chryzen).

¹ Katedra Chemii Środowiska, Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy, ul. Bernardyńska 6, 85-029 Bydgoszcz
tel. 52 374 95 11, fax 52 374 95 05, email: debska@utp.edu.pl, magdybe@poczta.fm, mdrag@utp.edu.pl

Materiał i metody badań

Badania zrealizowano, korzystając z próbek gleb płowych reprezentatywnych dla Regionu Kujawsko-Pomorskiego, pobranych z terenów narażonych i nienarażonych na bezpośrednie zanieczyszczenia WWA. Próbki gleb pobierano w miejscowościach:

- Bielawy - próbki oznaczone symbolami P13, P14 (P13 - gleba narażona na bezpośrednie działanie WWA, P14 - gleba nienarażona na bezpośrednie działanie WWA);
- Orlinek - P15 (gleba nienarażona na zanieczyszczenia WWA);
- Ślesin k. Bydgoszczy - P17 (gleba narażona na działanie WWA).

Podstawowe właściwości gleb wykorzystanych w doświadczeniu przedstawiono w tabeli 1.

Podstawowe właściwości gleb

Tabela 1

Basic chemical properties of soils

Table 1

Symbol próbki Sample	C _{org} [g/kg]	N _t [g/kg]	C _{org} /N _t	2÷0,05 nm [%]	0,05÷0,002 nm [%]	< 0,002 nm [%]
P13	12,80	0,66	19,39	82	18	0
P14	6,63	0,50	13,26	84	11	5
P15	11,74	1,03	11,40	75	19	6
P17	13,77	1,26	10,93	64	26	10

Próbki gleb zanieczyszczono wybranymi WWA - fluoren, antracen, piren i chryzen - w ilości odpowiadającej 10 mg WWA/kg gleby. Zanieczyszczone WWA próbki gleb inkubowano 10, 30, 60, 120, 180 i 360 dni w temperaturze 20÷25°C. W czasie inkubacji utrzymywano stałą wilgotność - 50% PPW (*polowa pojemność wodna*). Po zakończeniu inkubacji próbki wysuszone w temperaturze pokojowej, utarto i przesiano. Z próbek gleb wyjściowych (niezanieczyszczonych dodatkowo WWA) oraz próbek gleb (zanieczyszczonych dodatkowo WWA) po 180 i 360 dniach inkubacji wyekstrahowano *kwasy huminowe* (KH). Ekstrakcję kwasów huminowych wykonano 0,5 M roztworem NaOH po uprzedniej dekalcytacji 0,01 M HCl. Kwasy huminowe wytrącono z roztworu poprzez zakwaszenie roztworem HCl do pH 2. Wytrącone kwasy huminowe oczyszczono mieszaniną HCl + HF, zliofilizowano i utarto w młynku agatowym [18]. Zawartość popiołu w kwasach huminowych nie przekroczyła 2%. Dla wyseparowanych kwasów huminowych wykonano analizy:

- składu pierwiastkowego analizatorem 2400 CHN firmy Perkin Elmer oraz obliczono wartości stosunków atomowych H/C, O/C, O/H, N/C i stopień utlenienia wewnętrznego (ω):

$$\omega = (2O + 3N - H)/C$$

gdzie: O, N, H, C - zawartość pierwiastków [% atom.];

- widm w zakresie UV-VIS spektrometrem UV-VIS Lambda 20 firmy Perkin-Elmer. Widma w zakresie światła widzialnego wykonano dla 0,02% roztworów kwasów huminowych w 0,1 M roztworze NaOH. Pomiar widm w zakresie UV wykonano po rozcieńczeniu próbek wyjściowych 0,1 M NaOH w stosunku 1 : 5. Na podstawie

wyznaczonych wartości absorpcji przy długościach fal 280 (A_{280}), 400 (A_{400}), 465 (A_{465}), 600 (A_{600}) oraz 665 nm (A_{665}) obliczono wartości współczynników:

$A_{2/4}$ - stosunek wartości absorpcji przy długościach fal 280 i 465 nm,

$A_{2/6}$ - stosunek wartości absorpcji przy długościach fal 280 i 665 nm,

$A_{4/6}$ - stosunek wartości absorpcji przy długościach fal 465 i 665 nm,

$$\Delta \log K = \log A_{400} - \log A_{600} \quad [19]$$

- podatności na utlenianie 3,0% H_2O_2 , poprzez pomiar spadku absorpcji roztworów kwasów huminowych przy długościach fal $\lambda = 465$ i 665 nm. Spadek wartości absorpcji wyrażony w procentach wyjściowej wartości absorpcji obliczono wg wzoru [20]:

$$\Delta A_u = [(A_0 - A_u)/A_0] \cdot 100\%$$

gdzie: A_0 - absorpcja roztworu przed utlenieniem, A_u - absorpcja roztworu po utlenieniu.

Omówienie wyników i dyskusja

Podstawowe właściwości gleb przedstawiono w tabeli 1. Analizowane gleby charakteryzowały się zróżnicowaną zawartością węgla i azotu. Najwyższą zawartością tych składników charakteryzowała się gleba w miejscowości Ślesin (P17), a najniższą próbki gleby pobrane w miejscowości Bielawy w punkcie oddalonym od szlaku komunikacyjnego - P14. Próbkę gleby pobrane w miejscowości Bielawy blisko szlaku komunikacyjnego (P13) cechowały się najwyższą wartością stosunku C_{org}/N_t . Gleba położona w miejscowości Bielawy (P13 i P14) charakteryzowała się mniejszą zawartością frakcji o rozmiarach poniżej 0,05 mm w porównaniu z pozostałymi glebami.

Z próbek gleb pólowych niezanieczyszczonych dodatkowo WWA i zanieczyszczonych antracenenem, pirenem, fluorenem i chryzenem po 180 i 360 dniach od zanieczyszczenia wyizolowano kwasy huminowe, których właściwości przedstawiono w tabelach 2 i 3.

Jednym z podstawowych parametrów charakteryzujących budowę kwasów huminowych (KH) jest ich skład pierwiastkowy [20, 21]. Skład pierwiastkowy analizowanych kwasów huminowych przedstawiono w % atomowych (tab. 2). Zawartość węgla w molekułach kwasów huminowych mieściła się w zakresie od 34,36 do 35,93%, wodoru od 40,93 do 44,16%, azotu od 2,46 do 2,97%, a tlen stanowił od 18,51 do 20,70%. Podstawowym czynnikiem różnicującym zawartość poszczególnych pierwiastków było miejsce pobrania próbek. Wprowadzenie do próbek gleb wybranych WWA (chryzen, piren, antracenen, fluorenen) tylko w nieznacznym stopniu modyfikowało zawartość wodoru.

Konsekwencją zmian zawartości wodoru w molekułach kwasów huminowych były zmiany wartości parametru określającego stopień utlenienia wewnętrznego (tab. 2). Stwierdzono spadek wartości tego parametru w molekułach kwasów huminowych wyizolowanych z próbek zanieczyszczonych dodatkowo WWA. Najniższe wartości stopnia utlenienia wewnętrznego otrzymano dla KH gleb wyizolowanych z próbek po 360 dniach inkubacji. Należy podkreślić, że intensywność zmian stopnia utlenienia wewnętrznego dla badanych gleb była różna. Najmniejsze zmiany wartości tego parametru zanotowano dla KH gleby pobranej w miejscowości Orlinek (P15). Jak wynika z danych przedstawionych w tabeli 2, przyczyną wzrostu parametru ω jest najprawdopodobniej wzrost stopnia

uwodornienia molekuł kwasów huminowych następujący w wyniku przemian WWA wprowadzonych do gleb.

Tabela 2

Skład pierwiastkowy kwasów huminowych (w % atomowych) gleb niezanieczyszczonych i zanieczyszczonych dodatkowo WWA

Table 2

Elemental composition of humic acids (in atomic %) of soils not polluted and polluted additionally with PAHs

Symbol próbki Sample	C	H	N	O	H/C	N/C	O/C	ω
Pł3	34,74	43,67	2,64	18,95	1,26	0,076	0,546	0,061
Pł3V*	34,55	44,16	2,78	18,51	1,28	0,080	0,536	0,035
Pł3VI	34,76	44,08	2,57	18,59	1,27	0,074	0,535	0,023
Pł4	35,13	42,56	2,97	19,34	1,21	0,085	0,550	0,143
Pł4V	34,52	42,94	2,67	19,87	1,24	0,077	0,576	0,139
Pł4VI	34,81	43,50	2,66	19,03	1,25	0,077	0,547	0,073
Pł5	35,93	40,93	2,56	20,59	1,14	0,071	0,573	0,220
Pł5V	35,47	41,35	2,48	20,70	1,17	0,070	0,584	0,212
Pł5VI	35,72	41,48	2,46	20,34	1,16	0,069	0,569	0,183
Pł7	34,36	43,06	2,74	19,84	1,25	0,080	0,577	0,141
Pł7V	35,08	42,67	2,82	19,44	1,22	0,080	0,554	0,132
Pł7VI	34,95	43,16	2,78	19,11	1,23	0,079	0,547	0,097

*V - oznacza KH wyizolowane po 180 dniach inkubacji próbek gleb, VI - KH wyizolowane po 360 dniach inkubacji

*V - HAs isolated after 180 days of incubation of soil samples, VI - HAs isolated after 360 days of incubation

Tabela 3

Parametry spektrometryczne kwasów huminowych gleb niezanieczyszczonych i zanieczyszczonych dodatkowo WWA

Table 3

Spectral properties of humic acids of soils not polluted and polluted additionally with PAHs

Symbol próbki Sample	A_{280}	A_{400}	A_{665}	$A_{2/4}$	$A_{2/6}$	$A_{4/6}$	$\Delta \log K$	ΔA_{465u}	ΔA_{665u}
Pł3	3,43	1,08	0,106	6,04	32,27	5,34	0,750	69,75%	73,40%
Pł3V*	3,43	0,976	0,100	7,29	34,21	4,69	0,793	72,28%	84,21%
Pł3VI	3,20	0,977	0,093	6,41	34,43	5,37	0,794	68,85%	77,10%
Pł4	3,50	1,10	0,097	6,43	36,25	5,64	0,806	69,59%	74,30%
Pł4V	3,53	1,29	0,153	4,91	23,07	4,70	0,767	67,98%	78,76%
Pł4VI	3,76	1,29	0,153	5,23	24,57	4,70	0,694	71,54%	77,75%
Pł5	5,00	1,69	0,236	4,73	21,16	4,47	0,607	63,73%	67,52%
Pł5V	4,66	1,65	0,248	4,49	18,77	4,18	0,596	63,10%	71,23%
Pł5VI	4,67	1,60	0,241	4,58	19,40	4,24	0,582	64,75%	68,61%
Pł7	4,17	1,14	0,125	6,47	33,52	5,18	0,696	68,11%	74,42%
Pł7V	3,72	1,24	0,121	6,06	30,72	5,07	0,794	69,41%	80,80%
Pł7VI	3,16	0,999	0,095	6,16	33,33	5,41	0,775	63,72%	67,11%

*V - KH wyizolowane po 180 dniach inkubacji próbek gleb, VI - KH wyizolowane po 360 dniach inkubacji

*V - HAs isolated after 180 days of incubation of soil samples, VI - HAs isolated after 360 days of incubation

Ważnymi parametrami wykorzystywanymi w celu określenia właściwości kwasów huminowych i do oceny przemian materii organicznej w glebach są parametry spektrometryczne w zakresie UV-VIS. Wprawdzie przebieg widm kwasów huminowych w zakresie UV-VIS ma kształt linii monotonicznie malejącej, jednak na podstawie wieloletnich badań wykazano pewne zależności między wartościami absorpcji przy długościach fal $\lambda = 280, 465$ i 665 nm a budową kwasów huminowych [19-21]. Powszechnie przyjmuje się, że wartość absorpcji przy 280 nm określa zawartość związków typu lignin, wartość A_{465} - zawartość substancji w początkowym stadium rozkładu, natomiast A_{665} odzwierciedla zawartość substancji charakteryzujących się wysokim stopniem humifikacji. Wartości absorpcji przy długościach fal $280, 400, 465, 600$ i 665 nm wykorzystywane są do obliczenia stosunków absorpcji $A_{2/4}, A_{2/6}, A_{4/6}$ i współczynnika $\Delta \log K$. Współczynniki $A_{2/4}, A_{2/6}, A_{4/6}$ i $\Delta \log K$ są ważnymi wskaźnikami stopnia zaawansowania procesu humifikacji materiałów organicznych oraz charakterystyki powstałych substancji humusowych [19-21]. Wśród kwasów huminowych gleb wyjściowych (niezanieczyszczonych dodatkowo WWA) najwyższymi wartościami $A_{2/4}, A_{2/6}, A_{4/6}$ i $\Delta \log K$ charakteryzowały się KH wyizolowane z próbek gleby pólowej pobranych w miejscowości Bielawy w miejscu oddalonym od szlaku komunikacyjnego. Najniższe wartości współczynników absorpcji otrzymano dla KH gleby pólowej pobranej w miejscowości Orlinek. Dodatkowe zanieczyszczenie próbek gleby pólowej pobranych w miejscowości Bielawy - narażonej na bezpośrednie działanie WWA (próbka P13, tab. 3) - spowodowało wzrost wartości współczynników $A_{2/4}, A_{2/6}$ i $\Delta \log K$ oraz spadek wartości $A_{4/6}$ w molekułach KH wyizolowanych z próbek gleb po 180 dniach inkubacji. Po 360 dniach inkubacji wartości współczynnika $A_{2/6}$ były wyższe w porównaniu z KH gleby wyjściowej - P13. Kwasy huminowe wyizolowane z próbek gleby pólowej również pobranych w miejscowości Bielawy, jednak w miejscu oddalonym od szlaku komunikacyjnego, zanieczyszczonych dodatkowo WWA, charakteryzowały się niższymi wartościami współczynników $A_{2/4}, A_{2/6}, A_{4/6}$ i $\Delta \log K$ w porównaniu z KH gleby wyjściowej - niezanieczyszczonej dodatkowo WWA. Wartości współczynników $A_{2/4}, A_{2/6}, A_{4/6}$ i $\Delta \log K$ KH wariantów P15V i P15VI (gleba pólowa, Orlinek, zanieczyszczona dodatkowo WWA) były niższe niż KH gleby wyjściowej - P15. Dla KH gleby pólowej pobranej w miejscowości Ślesin (P17) po dodaniu WWA stwierdzono jedynie wzrost wartości parametru $\Delta \log K$ oraz spadek wartości $A_{2/6}$ po 180 dniach inkubacji.

O strukturze kwasów huminowych można w sposób pośredni również wnioskować na podstawie zmian wartości absorpcji zachodzących w wyniku reakcji utleniania nadtlaniem wodoru kwasów huminowych [19]. Zmiany wartości absorpcji kwasów huminowych zachodzące pod wpływem utleniania za pomocą H_2O_2 przedstawiono w tabeli 3. Jako miarę podatności na utlenianie przyjęto spadek absorpcji przy długościach fal $\lambda = 465$ i 665 nm roztworów humianów sodu w wyniku reakcji z H_2O_2 , wyrażony w procentach absorpcji roztworu wyjściowego. Według dotychczasowych badań [19], bardziej podatną na utlenianie okazała się alifatyczna część molekuł kwasów huminowych, część aromatyczna zaś jest bardziej odporna. Wartości parametru ΔA_{465u} (podatność na utlenianie oznaczona przy długości fali 465 nm) otrzymane dla kwasów huminowych gleb wyjściowych (bez dodatku WWA) mieściły się w zakresie od $63,73$ (próbka P15) do $69,75\%$ - próbka P13. Wprowadzenie WWA do gleb generalnie nie spowodowało istotnych zmian wartości tego parametru. Wartości parametru określającego

podatność na utlenianie oznaczone przy długości fali 665 nm były wyższe w porównaniu z wartościami parametru ΔA_{465u} . Najwyższe wartości ΔA_{665u} otrzymano dla kwasów huminowych wyizolowanych z próbek gleb zanieczyszczonych dodatkowo WWA po 180 dniach inkubacji. Tak więc wprowadzenie chryzenu, pirenu, fluorenu i antracenu do gleb wpłynęło na zmiany w strukturze kwasów huminowych, powodując najprawdopodobniej wzrost udziału nienasyconych struktur alifatycznych, czego konsekwencją jest spadek odporności na utlenienia molekuł kwasów huminowych. Jak wynika z przeprowadzonych dotychczas badań [6-13, 17], zawartość WWA w glebach determinowana jest w znacznym stopniu właściwościami materii organicznej oraz jej zawartością. Otrzymane wyniki składu pierwiastkowego i właściwości spektrometryczne kwasów huminowych wskazują, że obecność WWA w glebach wpływa na parametry jakościowe KH, czyli WWA mogą modyfikować właściwości materii organicznej gleb.

Wnioski

W kwasach huminowych wyizolowanych z próbek gleb zanieczyszczonych dodatkowo WWA, w porównaniu z KH gleb wyjściowych, obserwowano m.in.:

- spadek parametru ω (stopień utlenienia wewnętrznego);
- wzrost podatności na utlenianie otrzymany dla kwasów huminowych wyizolowanych po 180 dniach inkubacji.

Zanieczyszczenie gleb WWA jest więc jednym z wielu czynników, które mogą modyfikować właściwości kwasów huminowych.

Podziękowania

Praca została wykonana w ramach projektu badawczego N N310 3123 34, finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

Literatura

- [1] Maliszewska-Kordybach B. Trwałość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w glebie. Rozprawy. Puławy: IUNG; 1993.
- [2] Maliszewska-Kordybach B, Smreczak B. Zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w glebach użytkowanych rolniczo na terenie woj. lubelskiego. Roczn Glebozn. 1997;48(1-2):95-110.
- [3] Maliszewska-Kordybach B. Zależność między właściwościami gleb i zawartością w nich WWA; na przykładzie gleb z terenu użytków rolnych w województwie lubelskim. Arch Ochr Środow. 1998;24(3):79-91.
- [4] Bojakowska I. Charakterystyka wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych i ich występowanie w środowisku. Biuletyn PiG. 2003;405:5-28.
- [5] Kluska M. Dynamika sorpcji wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych przez glebę w pobliżu dróg o dużym natężeniu ruchu komunikacyjnego. Arch Ochr Środow. 2004;2:83-93.
- [6] Barančiková C, Gergelova Z. Soil parameters influencing of PCBs sorption. W: den Brink WJ, Bosman R, Arendt F, redaktorzy. Contaminated Soil'95. Dordrecht/Boston/London: Kluwer Academic Publishers; 1995:357-358.
- [7] Lanyi K. Assessment of the relations between the spectroscopic characteristics of soils and their ability to adsorb organic pollutants. Microchemical Journal 2004;79:249-256. DOI:10.1016/j.microc.2004.08.008.
- [8] Maliszewska-Kordybach B. The persistence of carcinogenic micropollutant - pyrene - in soils of different organic matter content. Arch Ochr Środow. 1995;2:183-190.
- [9] Weissenfels WD, Klewer HJ, Langhoff J. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by soil particles: influence on biodegradability and biotoxicity. Appl Microb Biotechn. 1992;36(5):689-696.

- [10] Smreczak B, Maliszewska-Kordybach B, Klimkowicz-Pawlas A. Influence of phenanthrene on tomato seedlings in soils with different physico-chemical properties. *Ecol Chem Eng A*. 2007;14(5-6):541-548.
- [11] Kim SJ, Kwon JH. Determination of partition coefficients for selected PAHs between water and dissolved organic matter. *Clean-Soil Air Water*. 2010;38(9):797-802.
- [12] Zaccone C, Gallipoli A, Cocozza C, Trevisan M, Miano TM. Distribution patterns of selected PAHs in bulk peat and corresponding humic acids from Swiss ombrotrophic bog profile. *Plant Soil*. 2009;315:35-45. DOI: 10.1007/s11104-008-9775-1.
- [13] Yang Y, Zhang N, Xue M, Tao S. Impact of soil organic matter on the distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soils. *Environ Pollut*. 2010;158:2170-2174. DOI: 10.1016/j.envpol.2010.02.019.
- [14] Maliszewska-Kordybach B. Wpływ nawożenia organicznego na trwałość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w glebach. *Arch Ochr Środow*. 1992;2:153-162.
- [15] Maliszewska-Kordybach B. The persistence of pollutants in soil related - among other factors - to their sorption. Hydrophobic Xenobiotics, e.g. highly carcinogenic and mutagenic polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), are sorbed mainly on the organic fraction of soil. *Arch Ochr Środow*. 1995;2:183-190.
- [16] Pan B, Xing BS, Liu WX, Tao S, Lin XM, Zhang XM, i in. Distribution of sorbet phenanthrene and pyrene in different humic fractions of soils and importance of humin. *Environ Pollut*. 2006;143:24-33. DOI: 10.1016/j.envpol.2005.11.009.
- [17] Plaza C, Xing B, Fernandez JM, Senesi N, Polo A. Binding of polycyclic aromatic hydrocarbons by humic acids formed during composting. *Environ. Pollut*. 2009;157:257-263. DOI: 10.1016/j.envpol.2008.07.016.
- [18] Dziadowiec H, Gonet SS. Przewodnik metodyczny do badań materii organicznej gleb. Warszawa: PTG; 1999.
- [19] Kumada K. Chemistry of soil organic matter. *Developments in Soil Science*. Amsterdam: Japan Sc. Soc. Press Tokyo, Elsevier; 1987.
- [20] Gonet SS. Właściwości kwasów huminowych gleb o zróżnicowanym nawożeniu. Rozprawa nr 33. Bydgoszcz: ATR; 1989.
- [21] Dębska B. Właściwości kwasów huminowych gleby nawożonej gnojowicą. Rozprawy 110. Bydgoszcz: ATR; 2004.

INFLUENCE OF PAHs POLLUTION OF LUVISOLS ON THE SELECTED PROPERTIES OF HUMIC ACIDS

Department of Environmental Chemistry, University of Technology and Life Sciences, Bydgoszcz

Abstract: The aim of the present paper was to determine the effect of soil pollution with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) on the selected properties of humic acids. The study was carried out based on *Luvissols* samples representative of the Kujawy-Pomerania province, collected from areas exposed to and protected from direct contamination with PAHs. Soil samples were polluted with selected PAHs (fluorene, anthracene, pyrene and chrysene), at the amount corresponding to 10 mg PAHs/kg. The PAHs polluted soil samples were incubated for 10, 30, 60, 120, 180 and 360 days at the temperature of 20±25°C and fixed moisture (50% of field water capacity). From the soil samples, before and after 180 and 360 days incubation, there were isolated humic acids (HAs). For isolated HAs the following analyses were made: elemental composition, UV-VIS spectra and susceptibility to oxidation. It was demonstrated that introducing PAHs into soils resulted in a change in some quality parameters of humic acids. There were found a decrease in the value in the degree of internal oxidation, an increase in the susceptibility to oxidation. The soil pollution with PAHs is, therefore, one of the many factors which can modify the humic acids properties.

Keywords: PAHs, *Luvissols*, humic acids, elemental composition, UV-VIS parameter