

Magdalena BANACH-SZOTT¹, Bożena DEBSKA¹ i Grzegorz MROZIŃSKI¹

ZMIANY ZAWARTOŚCI WYBRANYCH WWA W GLEBACH PŁOWYCH

CONTENT CHANGES OF SELECTED PAHs IN *Luvisols*

Abstrakt: Celem pracy było określenie trwałości wybranych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (fluorenu, antracenu, pirenu i chryzenu) w glebach płowych. Do badań pobrano próbki gleb reprezentatywnych dla Regionu Kujawsko-Pomorskiego z terenów narażonych i nienarażonych bezpośrednio na zanieczyszczenia WWA. Próbki gleb zanieczyszczono wybranymi WWA 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% połowej pojemności wodnej. W celu oznaczenia zawartości WWA zastosowano metodę wykorzystującą wysokosprawną chromatografię cieczową (HPLC). Stwierdzono, że najwięcej WWA rozkładało się w czasie pierwszych 30 dni prowadzenia doświadczenia, przy czym fluoren i antracen rozkładały się zdecydowanie szybciej niż piren i chryzen.

Słowa kluczowe: WWA, HPLC, gleby płowe

Gleba jest elementem środowiska naturalnego, gdzie gromadzi się większość hydrofobowych zanieczyszczeń organicznych, do których należą wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) [1]. Te węglowodory to związki organiczne mające od dwóch do kilkunastu pierścieni aromatycznych. Struktury poszczególnych WWA różnią się ułożeniem pierścieni benzenowych w molekułę, dlatego też mogą występować w różnych układach przestrzennych: liniowym (np. antracen, tetracen), klasterowym (np. piren, perylen) oraz kątowym (tetrafen, fenantren) [2, 3]. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne ze względu na swoje specyficzne właściwości fizykochemiczne i wynikającą z nich małą podatność na degradację zaliczane są do trwałych zanieczyszczeń organicznych [4, 5].

WWA występujące w środowisku glebowym mogą być pochodzenia autogenne (utworzone w wyniku procesu humifikacji) i egzogenne, związane z depozycją pyłów ze spalania paliw kopalnych oraz biomasy [6]. W związku z tym ich obecność kształtuje się w szerokich granicach w zależności od miejsca, rodzaju oraz sposobu użytkowania gleby [4, 5, 7-11].

WWA w glebach ulegają zarówno przemianom mikrobiologicznym (przy udziale grzybów, bakterii i promieniowców) [12, 13], jak i przemianom abiotycznym, tj. sorpcji, wymywaniu, reakcjom z innymi związkami oraz fotodegradacji [7, 14, 15].

Jednym z ważniejszych parametrów wpływających na ilość WWA w glebie jest zawartość materii organicznej. Materia organiczna charakteryzuje się dużymi zdolnościami sorpcyjnymi, a trwałość węglowodorów w glebie zależy w znacznym stopniu od tego procesu [16, 17]. W wyniku sorpcji zmniejsza się ich ruchliwość oraz dostępność WWA dla mikroorganizmów [18-20].

Omawiając przemiany WWA w glebie, należy zwrócić uwagę na takie czynniki, jak: wilgotność, pH, temperatura, dostęp tlenu [21-28].

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

Trwałość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w glebie uzależniona jest również od budowy i właściwości samych węglowodorów. Stwierdzono, że im większa liczba pierścieni w związku, a tym samym większa masa molekularna, tym szybkość rozkładu maleje. Związane jest to ze zwiększoną hydrofobowością WWA oraz silną adsorpcją przez glebę, a także faktem, że są one bardziej odporne na atak mikrobiologiczny [29-32].

Celem niniejszej pracy było określenie szybkości rozkładu fluorenu, antracenu, pirenu i chryzenu - związków różniących się budową i właściwościami - w glebach płowych.

Materiał i metody

Materiał badawczy

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 z warstwy ornej. Uwzględniono następujące gleby:

- gleba płowa - Bielawy (gleba narażona na bezpośrednie działanie WWA - Lu3);
- gleba płowa - Bielawy (gleba nienarażona na bezpośrednie działanie WWA - Lu4);
- gleba płowa - Orlinek (gleba nienarażona na zanieczyszczenia WWA - Lu5);
- gleba płowa - Ślesin k. Bydgoszczy (gleba narażona na działanie WWA - Lu7).

Próbki gleb zanieczyszczono wybranymi WWA - fluorenem, antracemem, pirenem i chryzenem. W tym celu próbki gleb o wilgotności 50% PPW zalewano mieszaniną ww. WWA w ilości odpowiadającej 10 mg/kg. Zanieczyszczone WWA próbki gleb inkubowano 10, 30, 60, 120, 180 i 360 dni w temperaturze 20±25°C. W czasie inkubacji utrzymywano stałą wilgotność.

Oznaczenie zawartości WWA w glebie

Zawartość WWA (fluorenu, antracenu, pirenu i chryzenu) oznaczono w próbkach gleb wyjściowych oraz po 10, 30, 60, 120, 180 i 360 dniach z wykorzystaniem *wysokosprawnej chromatografii cieczowej* (HPLC). WWA z gleb ekstrahowano cykloheksanem w aparacie Soxhleta. Otrzymane ekstrakty odparowano do sucha, a pozostałość rozpuszczono w 4 cm³ acetonitrylu (ACN).

Rozdział chromatograficzny roztworów zawierających WWA wykonano za pomocą chromatografu cieczowego HPLC Series 200 firmy Perkin-Elmer wyposażonego w detektor DAD (*absorpcyjny*) i FL (*fluorescencyjny*). Zastosowano kolumnę analityczną do rozdziału WWA firmy Waters o rozmiarach cząstek 5 μm i wymiarach 250 x 4,6 mm. Faza ruchoma składała się z eluentu A: H₂O i eluentu B: ACN. Zastosowano gradientowy program rozdziału o zmiennej prędkości przepływu. Początkowy skład fazy ruchomej wynosił 70% eluentu B i jego stężenie rosło liniowo w czasie analizy. Gradient zakończono po 34 min, kiedy zawartość eluentu B wynosiła 100%.

Ekstrakty próbek gleb niezanieczyszczonych (wyjściowych) analizowano, korzystając z detektora fluorescencyjnego, stosując długość fali wzbudzenia $\lambda_{ex} = 250$ nm i emisji $\lambda_{em} = 405$ nm. Nastrzyk wynosił 10 mm³.

Ekstrakty próbek gleb zanieczyszczonych WWA, inkubowanych 10, 30, 60, 120, 180 i 360 dni, analizowano, korzystając z detektora absorpcyjnego. Detekcję prowadzono przy $\lambda = 254$ nm. Nastrzyk wynosił 100 mm^3 .

Jakościowej analizie poszczególnych węglowodorów dokonano przez porównanie chromatogramów ekstraktów glebowych z chromatogramami mieszanin wzorcowych.

Ilościowe oznaczenia fluorenu, antracenu, pirenu i chryzenu przeprowadzono na podstawie ich krzywych wzorcowych.

Wyniki

Zawartości WWA, jakie otrzymano dla wyjściowych próbek gleb pobranych z miejsc położonych blisko szlaków komunikacyjnych (Lu3W i Lu7W) oraz od nich oddalonych (Lu4W i Lu5W), przedstawiono w tabeli 1. Wykazano, że najwyższymi zawartościami analizowanych WWA (antracenu, pirenu, chryzenu i fluorenu) charakteryzowała się próbka gleby Lu7W - narażona na bezpośrednie działanie WWA. Z kolei próbki gleb pobrane z miejsc oddalonych od szlaków komunikacyjnych (Lu4W, Lu5W) wykazywały najniższe zawartości WWA - z wyjątkiem antracenu, którego najniższą zawartość odnotowano w próbce Lu3W.

Tabela 1

Zawartość WWA w próbkach badanych gleb

Table 1

Contents of PAHs in the soil samples

Nr próbki	Fluoren [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	Antracenu [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	Piren [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	Chryzen [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	Suma [$\mu\text{g}/\text{kg}$]
Lu3W	57,1	0,94	7,39	24,1	89,5
Lu4W	4,00	1,08	6,45	9,80	21,3
Lu5W	15,1	2,15	9,70	7,14	34,1
Lu7W	193	15,7	246	99,0	553

Zmiany zawartości wybranych WWA w czasie inkubacji

Zmiany zawartości WWA, jakie otrzymano dla próbek gleby pólowej pobranych z miejscowości Bielawy blisko szlaku komunikacyjnego (Lu3), przedstawiono w tabeli 2 - próbka oznaczona symbolem Lu3W' to próbka gleby Lu3W dodatkowo zanieczyszczona 4 wybranymi WWA (fluorenem, antracenu, pirenem i chryzenem), przy czym ilość każdego z WWA wynosiła $2500 \mu\text{g}/\text{kg}$. Wykazano, że zawartości fluorenu, antracenu, pirenu i chryzenu w omawianych próbkach gleb malały wraz z czasem trwania doświadczenia. Największym spadkiem WWA - w stosunku do początkowej zawartości - charakteryzowała się próbka po 10 dniach inkubacji. Zawartość fluorenu była niższa o $1651 \mu\text{g}/\text{kg}$, antracenu o $2243 \mu\text{g}/\text{kg}$, a pirenu o $1479 \mu\text{g}/\text{kg}$ od zawartości w próbce Lu3W'. Chryzen, w odróżnieniu od pozostałych WWA, pomimo uzyskania największego spadku zawartości w próbce po 10 dniach doświadczenia (spadek o $726 \mu\text{g}/\text{kg}$), charakteryzował się również wysokim spadkiem w kolejnych okresach: 10-30 i 30-60 dni, w których nastąpiło zmniejszenie odpowiednio o: 25,8 i 31,2% jego zawartości początkowej. Najniższymi zawartościami WWA cechowały się próbki gleb po 360 dniach inkubacji. Zawartość sumy WWA w próbkach gleb po zakończeniu doświadczenia

wynosiła 563 $\mu\text{g/kg}$ i była o 473,5 $\mu\text{g/kg}$ wyższa niż w próbce gleby niezanieczyszczonej dodatkowo WWA - Lu3W.

Tabela 2

Zawartość fluorenu, antracenu, pirenu i chryzenu w próbkach gleby płowej pobranej w miejscowości Bielawy

Table 2

Content of fluorene, anthracene, pyrene and chrysene in the *Luvisol* sampled at Bielawy

Nr próbki	Fluoren [$\mu\text{g/kg}$]	Antracen [$\mu\text{g/kg}$]	Piren [$\mu\text{g/kg}$]	Chryzen [$\mu\text{g/kg}$]	Suma [$\mu\text{g/kg}$]
Lu3W	57,1	0,94	7,39	24,1	89,5
Lu3W'	2557	2501	2507	2524	10090
Lu3.1	906	258	1028	1798	3990
Lu3.2	493	202	874	1334	2903
Lu3.3	292	120	734	918	2064
Lu3.4	254	78,7	322	724	1379
Lu3.5	160	52,6	285	535	1032
Lu3.6	97,9	31,2	208	226	563

W próbkach gleby płowej pobranej również w miejscowości Bielawy - Lu4 (tab. 3), ale w punkcie oddalonym od szlaku komunikacyjnego, ilość rozłożonych WWA w ciągu pierwszych 10 dni prowadzenia doświadczenia była wyższa w porównaniu z próbkami gleby Lu3 (tab. 2). W pierwszym etapie inkubacji w próbkach gleby oznaczonej symbolem Lu4 zawartość antracenu zmniejszyła się o 2291 $\mu\text{g/kg}$, fluorenu o 2216 $\mu\text{g/kg}$, pirenu o 1822 $\mu\text{g/kg}$ i chryzenu o 1213 $\mu\text{g/kg}$. W efekcie końcowym - po 360 dniach prowadzenia doświadczenia - zawartość antracenu stanowiła 1,1% jego zawartości początkowej, fluorenu 3,1%, pirenu 6,3% i chryzenu 7,1% zawartości początkowej. Suma zawartości analizowanych WWA wahała się od 10 021 do 440 $\mu\text{g/kg}$ (tab. 3).

Tabela 3

Zawartość fluorenu, antracenu, pirenu i chryzenu w próbkach gleby płowej pobranej w miejscowości Bielawy

Table 3

Content of fluorene, anthracene, pyrene and chrysene in the *Luvisol* sampled at Bielawy

Nr próbki	Fluoren [$\mu\text{g/kg}$]	Antracen [$\mu\text{g/kg}$]	Piren [$\mu\text{g/kg}$]	Chryzen [$\mu\text{g/kg}$]	Suma [$\mu\text{g/kg}$]
Lu4W	4,00	1,08	6,45	9,80	21,3
Lu4W'	2504	2501	2506	2510	10 021
Lu4.1	288	210	684	1297	2479
Lu4.2	251	195	669	556	1671
Lu4.3	217	78,5	482	537	1315
Lu4.4	182	52,2	410	446	1090
Lu4.5	104	33,1	288	258	684
Lu4.6	76,3	27,2	158	178	440

Zmiany zawartości badanych WWA w próbkach gleby płowej pobranej w miejscowości Orlinek przedstawiono w tabeli 4. Po pierwszych 10 dniach inkubacji zawartość fluorenu zmniejszyła się o 2080 $\mu\text{g/kg}$, a antracenu o 2130 $\mu\text{g/kg}$. Spadek zawartości pirenu i chryzenu był znacznie niższy i wynosił odpowiednio: 1424 i 1048 $\mu\text{g/kg}$. Odnotowano natomiast duży spadek tych WWA w okresie od 11 do 30 dnia

inkubacji (dla chryzenu o 77,3%, a dla pirenu o 77,9% zawartości początkowej). Ilość WWA, jaka pozostała nierozłożona po 360 dniach, stanowiła: dla antracenu 1,2% zawartości początkowej, dla fluorenu 3,3%, dla pirenu 6,2% i dla chryzenu 7,2% zawartości początkowej.

Tabela 4

Zawartość fluorenu, antracenu, pirenu i chryzenu w próbkach gleby pólowej pobranej w miejscowości Orlinek

Table 4

Content of fluorene, anthracene, pyrene and chrysene in the *Luvisol* sampled at Orlinek

Nr próbki	Fluoren [µg/kg]	Antracene [µg/kg]	Piren [µg/kg]	Chryzen [µg/kg]	Suma [µg/kg]
Lu5W	15,1	2,15	9,70	7,14	34,1
Lu5W'	2515	2502	2510	2507	10 034
Lu5.1	435	372	1086	1459	3352
Lu5.2	288	159	554	570	1564
Lu5.3	218	152	437	327	1141
Lu5.4	172	52,1	255	236	715
Lu5.5	95,4	37,7	212	198	543
Lu5.6	83,1	31,1	155	180	449

Po 360 dniach doświadczenia suma WWA wynosiła 449 µg/kg, a więc o 414,9 µg/kg więcej niż w próbkach gleby wyjściowej.

Tabela 5

Zawartość WWA w próbkach gleby pólowej pobranej w miejscowości Ślesin k. Bydgoszczy

Table 5

Content of fluorene, anthracene, pyrene and chrysene in the *Luvisol* sampled at Ślesin next to Bydgoszcz

Nr próbki	Fluoren [µg/kg]	Antracene [µg/kg]	Piren [µg/kg]	Chryzen [µg/kg]	Suma [µg/kg]
Lu7W	193	15,7	246	99,0	553
Lu7W'	2693	2516	2746	2599	10 553
Lu7.1	2021	860	2367	2310	7558
Lu7.2	793	215	1494	1427	3928
Lu7.3	392	168	1186	1103	2849
Lu7.4	354	108	780	867	2109
Lu7.5	312	77,6	251	679	1320
Lu7.6	96,9	58,3	173	224	552

Zawartość fluorenu, antracenu, pirenu i chryzenu w czasie trwania inkubacji w próbkach gleby pólowej pobranej w miejscowości Ślesin przedstawiono w tabeli 5. W początkowym okresie inkubacji - 10 dni - obserwowano największy spadek dla antracenu: jego zawartość zmniejszyła się o 1656 µg/kg. Z kolei w przypadku fluorenu, pirenu i chryzenu największy spadek zanotowano po 30 dniach prowadzenia doświadczenia, odpowiednio o 70,6, 45,6 i 45,1% ich zawartości początkowej. Najniższymi zawartościami WWA charakteryzowały się próbki gleb po 360 dniach inkubacji: w przypadku fluorenu było to 96,9 µg/kg, antracenu 58,3 µg/kg, pirenu 173 µg/kg, a chryzenu 224 µg/kg. Zawartość sumy WWA wahała się w granicach od 10 553 µg/kg dla próbki oznaczonej symbolem Lu7W' do 552 µg/kg dla próbki Lu7.6

(tab. 5). Warto podkreślić, że w przypadku próbek gleby pobranych w miejscowości Ślesin po 10 dniach inkubacji zanotowano tylko 28,4% spadek zawartości sumy WWA. Poza tym, po zakończeniu doświadczenia zawartość sumy WWA - w odróżnieniu od pozostałych próbek gleb - była zbliżona do jej zawartości początkowej (tab. 2-5).

Dyskusja

Zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w glebach determinowana była miejscem pobrania próbek do badań. W glebach nienarażonych na bezpośrednie działanie WWA stwierdzono niskie zawartości tych związków (tab. 1). Podobne zależności otrzymali w swoich badaniach Zerbe i in. [11] oraz Adamczewska i in. [9]. Wyższymi zawartościami WWA charakteryzowały się próbki gleb pobrane blisko szlaku komunikacyjnego, czyli bezpośrednio narażone na działanie tych związków. Kilkakrotnie wyższe zawartości WWA w glebach podlegających intensywnym wpływom transportu są potwierdzeniem wyników otrzymanych przez Adamczewską i in. [9] oraz Kluskę i Kroszczyńskiego [10]. Weiss i in. [12] oraz Wilcke i Amelung [15] podają, że wysoka zawartość takich WWA, jak: antracen, piren czy chryzen, świadczy o intensywnym oddziaływaniu człowieka na środowisko.

Warto podkreślić, że próbka gleby Lu3W (pobrana w miejscu narażonym na bezpośrednie działanie WWA) charakteryzowała się niższymi zawartościami WWA w stosunku do próbki gleby Lu7W (pobranej w miejscu również narażonym na bezpośrednie działanie WWA) (tab. 1). Wskazuje to na umiarkowaną antropopresję w obszarze gleby Lu3W.

We wszystkich badanych glebach największy rozkład analizowanych związków nastąpił w czasie pierwszych 10 dni trwania doświadczenia, a następnie w okresie od 11 do 30 dnia inkubacji (tab. 2-5). Podobne zależności uzyskała Maliszewska-Kordybach [25], która odnotowała największe ubytki WWA w pierwszych 30 dniach inkubacji próbek gleb. Jak podaje Maliszewska-Kordybach [22, 26] oraz Maliszewska-Kordybach i Masiak [23], tak duże spadki zawartości WWA w pierwszych etapach rozkładu spowodowane są głównie procesami mikrobiologicznymi, których intensywność z kolei uzależniona jest m.in. od temperatury i wilgotności [21, 23, 26-28].

Szybszy rozkład w początkowym okresie prowadzenia doświadczenia zaobserwowano dla fluorenu oraz antracenu w porównaniu z pirenem i chryzenem, co spowodowane jest tym, iż rozkład mikrobiologiczny zachodzi szybciej w przypadku związków o niższej masie molekularnej oraz mniejszej ilości pierścieni aromatycznych. Według Maliszewskiej-Kordybach [22], 3-pierścieniowy fluoren i antracen mogą być nie tylko rozkładane, ale i wykorzystywane przez bakterie jako źródło węgla i energii.

W przypadku fluorenu oraz antracenu duży spadek ich zawartości w okresie pierwszych 30 dni inkubacji może być także spowodowany przemianami abiotycznymi, które są wynikiem chemicznego utleniania, fotodegradacji, sorpcji, ulatniania i wymywania [14, 22]. Można przypuszczać, iż w warunkach omawianego doświadczenia istotny mechanizm strat z gleby stanowiło ulatnianie. Wskazują na to stałe Henry'ego dla fluorenu i antracenu mieszczące się w granicach $10^{-5} < H < 10^{-3}$ atm/mol/m³ klasyfikowanych jako zakres dla związków o umiarkowanej lotności [14].

Duża trwałość pirenu oraz chryzenu w analizowanych próbkach gleb związana jest z ich małą podatnością na ulatnianie, na co wskazuje niska prężność par i mała rozpuszczalność w wodzie [3]. Innych przyczyn dużej odporności tych związków na procesy rozkładu można doszukiwać się w ich budowie. Układ pierścieni pirenu i chryzenu charakteryzuje się dużą stabilnością termodynamiczną [14]. Większa trwałość 4-pierścieniowych węglowodorów jest również spowodowana silniejszą ich sorpcją przez materię organiczną, co w konsekwencji ogranicza biodostępność tych WWA. Najmniejszą intensywnością rozkładu wśród badanych WWA charakteryzował się chryzen - związek o największej masie molekularnej.

Reasumując, trwałość badanych WWA we wszystkich próbkach gleb pólowych zwiększała się w kolejności:

chryzen > piren > fluoren > antracen

Wnioski

1. Zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (fluorenu, antracenu, pirenu i chryzenu) w próbkach gleb niezanieczyszczonych dodatkowo WWA zależały od miejsca pobierania próbek. Wyższymi zawartościami WWA charakteryzowały się próbki gleb pobrane blisko szlaku komunikacyjnego w porównaniu z próbkami gleb pobranymi z miejsc oddalonych od szlaku komunikacyjnego.
2. Szybkość rozkładu wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych wprowadzonych do gleb zależała od czasu trwania doświadczenia. Proces degradacji WWA najintensywniej przebiegał w czasie pierwszych 30 dni inkubacji.
3. Intensywność rozkładu wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w początkowym okresie inkubacji zależała od właściwości analizowanych WWA. Szybszym rozkładem, w porównaniu z pirenem i chryzenem, charakteryzowały się antracen i fluoren, czyli związki o mniejszej masie molekularnej i mniejszej liczbie pierścieni aromatycznych.

Podziękowania

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

Literatura

- [1] Kluska M. Dynamika sorpcji wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych przez glebę w pobliżu dróg o dużym natężeniu ruchu komunikacyjnego. *Arch Ochr Środ.* 2004;2:83-93.
- [2] Smolik E. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA). Materiały ze szkolenia zorganizowanego przez Instytut Medycyny Pracy i Zdrowia Środowiskowego Teoria i praktyka ocen oddziaływania środowiska na zdrowie. Sosnowiec; 2001.
- [3] Bojakowska I. Charakterystyka wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych i ich występowanie w środowisku. *Biul PIG.* 2003;405:5-28.
- [4] Wild SR, Jones KC. Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: a preliminary source inventory and budget. *Environ Pollut.* 1995;88(1):91-108.
- [5] Maliszewska-Kordybach B. Zależność między właściwościami gleby i zawartością w nich WWA; na przykładzie gleb z terenu użytków rolnych w województwie lubelskim. *Arch Ochr Środow.* 1998;3:79-91.
- [6] Lichtfouse E, Budziński H, Garrigues P, Eglinton T. Ancient polycyclic aromatic hydrocarbons in modern soils:¹³C, ¹⁴C and biomarker evidence. *Org Geochem.* 1997;26(5-6):353-359.

- [7] Wilcke W, Amelung W, Zech W. Heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a rural community leewards of a waste incineration plant. *Z Pflanzenernahr Bodenk.* 1997;160(3):369-378.
- [8] Wcisło E. Soil contamination with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Poland - a review. *Polish J Environ Stud.* 1998;7(5):267-272.
- [9] Adamczewska M, Siepak J, Gramowska H. Studies of levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils subjected to anthropic pressure in the City of Poznań. *Polish J Environ Stud.* 2000;9(4):305-321.
- [10] Kluska M, Kroszczyński W. Zawartość niektórych policyklicznych węglowodorów aromatycznych w pobliżu dróg o dużym nasileniu ruchu. *Chem Inż Ekol.* 2000;7:563-573.
- [11] Zerbe J, Sobczyński T, Siepak J. Zanieczyszczenia gleby w ogródkach działkowych metalami ciężkimi i wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi. *Przyr Człow.* 1995;8:5-16.
- [12] Weiss PA, Riss E, Gschmeidler E, Schentz H. Investigation of heavy metal, PAHs, PCB patterns and PCDD/F profiles of soil samples from an industrialized urban area (Linz, Upper Austria) with multivariate statistical methods. *Chemosphere.* 1994;29:2223-2236.
- [13] Ollivon D, Garbon B, Chesterikoff A. Analysis of distribution of some polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and suspended matter in the river Seine (France). *Water Air Soil Pollut.* 1995;81(1-2):135-152.
- [14] Maliszewska-Kordybach B. Udział procesów abiotycznych w stratach 3- i 4-pierścieniowych węglowodorów aromatycznych z gleb. *Rocz Glebozn.* 1991;42(1-2):69-78.
- [15] Wilcke W, Amelung W. Persistent organic pollutants in native grassland soils along a climosequence in North America. *Soil Sci Soc Amer J.* 2000;64:2140-2148.
- [16] Ni J, Luo Y, Wei R, Li X. Distribution patterns of polycyclic aromatic hydrocarbons among different organic carbon fractions of polluted agricultural soils. *Geoderma* 2008;146:277-282. DOI: 10.1016/j.geoderma.2008.06.001.
- [17] Atanasova I, Brümmer GW. Polycyclic aromatic hydrocarbons of anthropogenic and biopedogenic origin in a colluviated hydromorphic soil of Western Europe. *Geoderma* 2004;120:27-34. DOI:10.1016/j.geoderma.2003.08.007.
- [18] Conte P, Zena A, Pilidis G, Piccolo A. Increased retention of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils induced by soil treatment with humic substances. *Environ Pollut.* 2001;112:27-31.
- [19] Jensen KC, Folker-Hansen H. Soil quality criteria for selected organic compounds. *NERI Report.* 1995;47:117-130.
- [20] Cousins IT, Kreibich H, Hudson LE, Lead WA, Jones KC. PAHs in soil: contemporary UK data and evidence for potential contamination problems caused by exposure of samples to laboratory air. *Sci Total Environ.* 1997;203:141-156.
- [21] Bossert ID, Bartha R. Structure - biodegradability relationships of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil. *Bull Environ Contam Toxicol.* 1986;37:490-495.
- [22] Maliszewska-Kordybach B. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne w środowisku przyrodniczym. *Wiad Ekol.* 1986;32(1):47-65.
- [23] Maliszewska-Kordybach B, Masiak D. Kinetyka rozkładu fluorenu w glebie piaskowej. *Rocz Glebozn.* 1988;39:188-199.
- [24] Maliszewska-Kordybach B. Wpływ poziomu wilgotności gleby piaskowej na zakres i szybkość rozkładu fluorenu, antracenu i pirenu. *Rocz Glebozn.* 1990;41:47-57.
- [25] Maliszewska-Kordybach B. Biodegradacja wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w glebach narażonych uprzednio na wpływ tych związków. *Arch Ochr Środow.* 1991;2:139-149.
- [26] Maliszewska-Kordybach B. Trwałość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w glebie. *Rozprawa habilitacyjna.* Puławy: Wyd IUNG; 1993.
- [27] Siuta J. Biodegradacja ropopochodnych składników w glebach i w odpadach. Warszawa: IOŚ; 1993.
- [28] Schlegel HG. *Mikrobiologia ogólna.* Warszawa: Wyd Nauk PWN; 2005.
- [29] Maliszewska-Kordybach B. Wpływ nawożenia organicznego na trwałość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych. *Arch Ochr Środow.* 1992;2:153-162.
- [30] Sztompka E. Biodegradacja paliwa Diesla w glebie. *III Ogólnopolskie Sympozjum Naukowo-Techniczne Biotechnologia Środowiskowa.* Ustroń-Jaszowiec; 1995.
- [31] Fudryn G, Kawala Z. Odnowa zanieczyszczonych gruntów metodami in situ. *Ochr Środow.* 1996;18(2):27-34.
- [32] Lisowska K, Dugoński J. Biodegradacja związków ropopochodnych przez grzyby strzępkowe. *Biotechnologia.* 2003;63(4):92-100.

CONTENT CHANGES OF SELECTED PAHs IN *Luvisols*

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

Abstract: The aim of this study is to indicate durability for chosen polycyclic aromatic hydrocarbons (fluorene, anthracene, pyrene and chrysene) in *Luvisols*. The study was carried out based on soil samples representative of the Kujawsko-Pomorskie Region, collected from areas exposed to and protected from direct contamination with PAHs. Soil samples were polluted with selected PAHs 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. In this work High Performance Liquid Chromatography (HPLC) was applied. It was found that majority of PAHs decomposed within first 30 days of the experiment. Decomposition of fluorene and anthracene was much faster than for pyrene and chrysene.

Keywords: PAHs, HPLC, *Luvisols*