

WSTĘPNE BADANIA NAD OZNACZANIEM POTENCJALNIE
BIODOSTĘPNYCH FRAKCJI WIELOPIERŚCIENIOWYCH
WĘGLOWODORÓW AROMATYCZNYCH (WWA) W GLEBACH
ZANIECZYSZCZONYCH TYMI ZWIĄZKAMI

BOŻENA SMRECZAK, BARBARA MALISZEWSKA-KORDYBACH

Zakład Gleboznawstwa, Erozji i Ochrony Gruntów Instytutu Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa
24-100 Puławy, ul. Czartoryskich 8

Keywords: soil contamination, PAHs, bioavailability, biodegradation.

PRELIMINARY STUDIES ON THE EVALUATION OF POTENTIALLY BIOAVAILABLE
FRACTIONS OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS (PAHs) IN SOILS
CONTAMINATED WITH THESE COMPOUNDS

The method of solid-phase extraction on TENAX TA beads was applied in order to assess the content of potentially bioavailable PAH fractions in soils highly contaminated with these compounds. The extraction was carried out at 20°C and 60°C to enable separation of two fractions: „easily bioavailable” and „hardly bioavailable”, correspondingly. The data obtained indicated a relatively low content of potentially bioavailable PAHs in soils with 4 and 5+6-ringed compounds as dominant groups.

Streszczenie

W badaniach zastosowano metodykę ekstrakcji do fazy stałej, którą stanowił TENX TA, w celu oceny potencjalnie biodostępnych frakcji WWA w glebach w wysokim stopniu zanieczyszczonych tymi związkami. Ekstrakcję prowadzono w dwóch temperaturach: 20°C i 60°C, co pozwoliło wyodrębnić dwie frakcje: „łatwo biodostępną” (20°C) i „trudno biodostępną” (60°C). Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono stosunkowo niską zawartość potencjalnie biodostępnych WWA, wśród których dominowały związki 4 i 5+6-pierścieniowe.

WPROWADZENIE

Bioremediacja jest jedną z najbardziej popularnych biologicznych metod oczyszczania gleb zanieczyszczonych związkami organicznymi w tym i WWA. Pomimo zalet, jakie przypisuje się tej metodzie, ma ona również wiele ograniczeń [4], do których należy m.in. wolne tempo, z jakim przebiega proces biodegradacji zanieczyszczeń [4, 5, 8, 11].

Jednym z czynników, który w dużej mierze decyduje o efektywności bioremediacji jest dostępność zanieczyszczeń dla mikroorganizmów glebowych [1, 4, 5, 8]. Za frakcję biodostępną uważa się [4] związki rozpuszczone w fazie wodnej gleby jak również związki słabo związane z frakcją stałą, które w krótkim czasie mogą ulegać desorpcji do roztworu

glebowego [1, 4, 5, 11]. Zawartość biodostępnych WWA w glebach zmienia się w miarę upływu czasu, o czym decyduje przebieg szeregu procesów biotycznych i abiotycznych, którym ulegają węglowodory w środowisku glebowym [1, 4, 6, 8–11].

Oznaczenie zawartości biodostępnej frakcji WWA w glebie na podstawie analiz chemicznych jest zagadnieniem dość trudnym, gdyż dostępność tych związków dla biotycznych elementów środowiska glebowego nie wynika tylko z samej obecności WWA w fazie wodnej gleby, ale jest również uwarunkowana zdolnościami różnych grup organizmów żywych do pobierania i rozkładu tych związków [2–4, 8]. Zdaniem Reid'a i wsp. [8] opracowanie jednej, ogólnej metody analitycznej w celu określenia frakcji biodostępnej dla wszystkich organizmów glebowych, wydaje się niemożliwe, ale możliwe jest oznaczenie ilości związków dostępnych dla poszczególnych grup np. dla mikroorganizmów. Tego typu analizy w praktyce ułatwiłyby przewidywanie efektywności bioremediacji.

Jedną z metod chemicznych, która może być wykorzystana do oznaczeń potencjalnie dostępnej dla drobnoustrojów glebowych frakcji WWA jest ekstrakcja tych związków z zawiesiny gleby do fazy stałej, którą stanowi zawieszony w wodzie polimer – TENAX TA® [2, 9, 10]. Metodę tę w swoich badaniach zastosował Cornelissen [2] w celu oceny kinetyki desorpcji różnych grup zanieczyszczeń organicznych, w tym i WWA, z osadów dennych. Autor badał zależności pomiędzy szybko desorbującymi się frakcjami WWA (oznaczenia za pomocą TENAX-u TA), a łatwo rozkładanymi przez drobnoustroje frakcjami tych zanieczyszczeń (rozkład WWA w bioreaktorach). Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdził, że zakres biodegradacji WWA może być w przybliżeniu szacowany na podstawie ilości szybko desorbujących frakcji tych zanieczyszczeń, które w zależności od analizowanego osadu i węglowodoru stanowiły nawet do 90% całkowitej ilości WWA.

Celem pracy była próba zastosowania metodyki ekstrakcji do fazy stałej, do oznaczeń zawartości potencjalnie biodostępnych frakcji WWA w glebach od dawna zanieczyszczonych tymi związkami.

MATERIAŁY I METODY

Do badań wybrano pięć próbek glebowych pochodzących z gleb mineralnych, z terenów przemysłowych, od dawna zanieczyszczonych przez WWA (Tab. 1). Dwie pierwsze próbki (G1 i G2) pobrano z tej samej warstwy gleby (głębokość 0–20 cm), z dwóch różnych punktów badawczych, natomiast pozostałe trzy próbki z jednego punktu badawczego, z trzech różnych warstw; z głębokości 0–10 cm (G3a), 20–30 cm (G3b) i > 60 cm (G3c).

W materiale glebowym użytym do badań oznaczono: całkowitą zawartość WWA [2], skład granulometryczny metodą Casagrande'a w modyfikacji Prószyńskiego [7] i zawartość substancji organicznej metodą Tiurina [7]. Stosunkowo wysoka zawartość węgla organicznego w analizowanych próbkach (Tab. 1) jest najprawdopodobniej wynikiem występowania w nich (oprócz glebowej substancji organicznej) dodatkowego źródła utleniającego węgla m.in. drobin węgla kamiennego i sadzy. Materiał glebowy G1 i G2 pochodził z terenu leżącego w bezpośrednim sąsiedztwie zakładów przemysłowych wykorzystujących węgiel kamienny jako nośnik energii, natomiast G3 z terenu w pobliżu rzeki Ren, którą przez długi okres czasu transportowano węgiel (Tab. 1).

W przypadku gleby G3 (mada rzeczna) duże zróżnicowanie zawartości C_{org} i $\Sigma 11$ WWA w profilu wynika z warstwowego osadzania się na tym terenie materiału o różnych właściwościach fizycznych i chemicznych.

Tabela 1. Właściwości materiału glebowego użytego w badaniach
Property of soil materials used in the study

Symbole Symbols	Gatunek gleby Soil species	Źródło zanieczyszczenia Contamination source	C _{org.} (%)	Cw* Σ11WWA (μg·kg ⁻¹) Σ11PAHs (μg·kg ⁻¹)
Teren pobierania próbek, Sampling area				
Górny Śląsk, Polska; Upper Silesia, Poland				
G1	pgm	okolice elektrowni power station surrounding	2,7	1 840
G2	gp	okolice koksowni coke plant surrounding	8,3	51 766
Klompewaard, Holandia; Klompewaard floodplain, the Netherlands				
G3a	pfi	teren transportu węgla coal transportation area	3,6	7 256
G3b	pfi	teren transportu węgla coal transportation area	4,6	13 080
G3c	pfi	teren transportu węgla coal transportation area	7,1	8 848

* - Cw (całkowita zawartość Σ11WWA; total content of Σ11PAHs)

W badanych próbkach analizowano zawartość 11 związków (fluoren, fenantren, antracen, fluoranten, piren, benzo/a/antracen, chryzen, benzo/b/fluoranten, benzo/k/fluoranten, benzo/a/piren i indeno/1,2,3-cd/piren) z grupy 16 WWA znajdujących się na liście US EPA.

Potencjalnie dostępne dla mikroorganizmów frakcje WWA w glebach oznaczono przy wykorzystaniu metody opisanej w pracy Cornelissen'a [2]. Metoda ta polega na przygotowaniu wodnej zawiesiny gleby, desorpcji WWA do fazy wodnej, a następnie ekstrakcji węglowodorów do fazy stałej, którą stanowi hydrofobowy, porowaty polimer (tlenek 2,6-dwufenyl-p-fenylenu, 60–80 mesh) o handlowej nazwie TENAX TA (firma Chrompak). Polimer ten posiada dużą pojemność sorpcyjną oraz zdolność szybkiego adsorbowania z wody rozpuszczonych w niej hydrofobowych związków organicznych [2]. Zdaniem Cornelissen'a [2] cząsteczki TENAX-u TA są podobne do bakterii degradujących WWA w tym sensie, że jedne i drugie wpływają na zmniejszanie się zawartości tych węglowodorów w układzie gleba/woda.

W przeprowadzonym doświadczeniu ekstrakcję WWA do fazy stałej prowadzono w dwóch różnych temperaturach: 20°C (t20) i 60°C (t60). Podobnie jak w badaniach Cornelissen'a [2] wzrost temperatury do 60°C wykorzystano do przyspieszenia desorpcji WWA z gleb. WWA zasorbowane przez TENAX TA z zawiesiny wodnej, w temperaturze 20°C określono umownie jako: „łatwo dostępna” frakcja WWA, czyli węglowodory znajdujące się w roztworze glebowym oraz słabo związane z frakcją stałą gleby, które w krótkim czasie mogą być potencjalnie dostępne dla mikroorganizmów glebowych. Jako „trudno dostępną” frakcję WWA określono węglowodory silniej związane z frakcją stałą gleby, potencjalnie biodostępne dla mikroorganizmów dopiero w przeciągu dłuższego okresu czasu [2].

Zawartość tej frakcji określono jako różnicę pomiędzy ilością WWA wyekstrahowanych w temperaturze 60°C i ilością tych związków wyekstrahowanych w temperaturze 20°C (frakcja „łatwo dostępna”)

Przed analizą materiał glebowy rozdrabniano i przesiewano przez sito o średnicy oczek $\phi = 0,5$ mm. Próbkę glebową (1 g) umieszczano w rozdzielaczu o pojemności 100 cm³ i dodawano kolejno: chlorek rtęci (0,125 g) jako środek sterylizujący, wodę redestylowaną (100 cm³) i TENAX TA (0,2 g). Rozdzielacze szczelnie zamykano i wytrząsano na wytrząsarce horyzontalnej w temperaturze 20°C lub 60°C. Po upływie odpowiedniego okresu czasu (1, 2, 4, 10, 24, 48, 72, 96 i 168 godzin), zawiesinę gleba/woda przelewano do pustego rozdzielacza, dodawano świeży TENAX TA i kolejny raz wytrząsano. Po ekstrakcji mokry adsorbent pozostawiano w rozdzielaczu (ziarna adsorbenta osadzają się na ściankach naczynia) i suszono. WWA z TENAX-u TA wymywano heksanem (10 cm³), a następnie zatężano w acetonitrylu (1 cm³). Każda seria oznaczeń zawierała ślepą próbę. Odzysk zanieczyszczeń organicznych z TENAX-u TA waha się w granicach 90–110% [2]. Zawartość biodostępnych WWA oznaczano metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej – HPLC, z zastosowaniem detektora fluorescencyjnego. Rozdział mieszaniny tych związków prowadzono na kolumnie Supelcil LC-PAH (firma Supelco), o wymiarach 0,46x25 cm, wypełnionej fazą C-18, o średnicy ziaren 5 μ m. Do rozdziału mieszaniny WWA na poszczególne związki zastosowano elucję gradientową. Fazę ruchomą stanowiła mieszanina wody i acetonitrylu.

We wszystkich analizowanych próbkach oznaczano także zawartość WWA, które nie uległy desorpcji do fazy wodnej (frakcja tzw. „trwałych” WWA). W tym celu po zakończeniu oznaczeń, zawiesinę próbka/woda wirowano, osad ekstrahowano acetonem i eterem naftowym zgodnie z metodyką opisaną w pracy Harmsen’a i Ferdinandy [4]. Następnie ekstrakty glebowe zatężano w 1 cm³ acetonitrylu. Oznaczenia WWA wykonywano tak samo jak w przypadku frakcji potencjalnie biodostępnych (HPLC). Całkowity odzysk zanieczyszczeń organicznych (potencjalnie biodostępne + trwałe WWA- Cw) wynosił 80–120% [2].

Istotność różnic między poszczególnymi wynikami oznaczeń oceniano na podstawie wartości odchyień standardowych, dla których przyjęto za Cornelissen’em [2] stałą wartość 15%.

WYNIKI I DYSKUSJA

Stwierdzono, że metodyka Cornelissen’a [2] oryginalnie stosowana do oznaczeń kinetyki desorpcji zanieczyszczeń organicznych z osadów dennych może, po przyjęciu założeń autora, być również wykorzystywana do oznaczeń zawartości potencjalnie biodostępnych frakcji WWA w glebach zanieczyszczonych tymi związkami. Metoda ta nie jest skomplikowana, nie wymaga dużej ilości drogich odczynników (możliwa jest również regeneracja i ponowne użycie TENAX-u TA) i może być stosowana do próbek o różnym pochodzeniu.

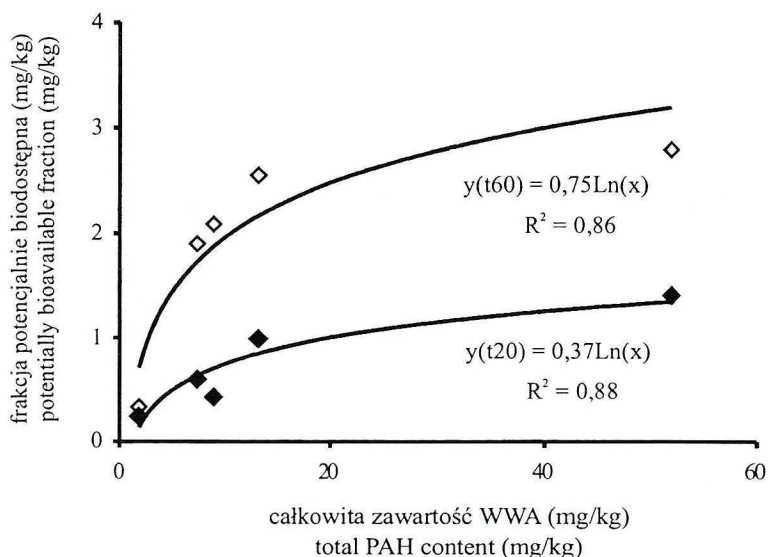
Pewną niedoskonałością tej metody jest jej czasochłonność (analiza ostatniej frakcji po 7 dniach). Zastosowany w przedstawionej metodzie współczynnik rozcieńczenia próbka/woda (1/100), odpowiedni dla osadów i gleb w wysokim stopniu zanieczyszczonych WWA, może okazać się za wysoki w przypadku próbek o niższej zawartości zanieczyszczeń.

W tabeli 2 przedstawiono zawartość WWA (μ g·kg⁻¹), we frakcjach „łatwo dostępnej”

i „trudno dostępnej” oznaczonych odpowiednio w temperaturach: 20°C i 60°C. Z danych tych wynika, że niezależnie od temperatury ekstrakcji wzrost potencjalnie biodostępnych frakcji WWA związany był ze wzrostem całkowitej zawartości tych związków w badanych glebach. Zależności te najlepiej opisuje funkcja logarytmiczna: $y = a \cdot \ln(x)$ (Rys. 1). Należy podkreślić, że pomimo zróżnicowanego pochodzenia próbek glebowych, wyznaczone równania charakteryzowały się bardzo wysokimi współczynnikami determinacji zarówno w przypadku frakcji t20 ($R^2 = 0,89$), jak i t60 ($R^2 = 0,86$).

Tabela 2. Zawartość WWA (\pm odchylenie standardowe) we frakcjach potencjalnie biodostępnych, oznaczonych w temperaturze 20°C (t20) i 60°C (t60)
PAH content (\pm standard deviation) in potentially bioavailable fractions determined at 20°C (t20) and 60°C (t60)

Materiał glebowy Soil material	Frakcja potencjalnie biodostępna; $\Sigma 11$ WWA ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) Potentially bioavailable fraction; $\Sigma 11$ PAH ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)		
	t20	t60	t20 + t60
G1	242 \pm 36	332 \pm 50	574 \pm 86
G2	1410 \pm 212	2799 \pm 420	4209 \pm 631
G3a	601 \pm 90	1904 \pm 286	2505 \pm 376
G3b	990 \pm 149	2557 \pm 384	3547 \pm 532



Rys. 1. Zależności pomiędzy całkowitą zawartością WWA ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), a zawartością potencjalnie biodostępnych WWA ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) w badanych próbkach, przy ekstrakcji w temperaturze 20°C (t20) i 60°C (t60)

Relations between total PAH content ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) and content of potentially bioavailable PAH fractions ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) in tested samples, determined at 20°C (t20) and 60°C (t60)

Zgodnie z oczekiwaniami wzrost temperatury ekstrakcji do 60°C powodował istotne zwiększenie ilości wyekstrahowanych WWA; t20 + t60 (Tab. 2). W zależności od materiału glebowego suma zawartości 11 WWA we frakcji „trudno dostępnej” była do pięciu razy wyższa (G3c) niż we frakcji „łatwo dostępnej”.

Zaobserwowaną większą zawartość WWA we frakcji t60 należy niewątpliwie wiązać ze wzrostem tempa desorpcji węglowodorów silniej sorbowanych w glebie, które nie ulegały desorpcji w temperaturze 20°C. Pozostaje to w zgodzie z opisanym w pracach niektórych autorów [6] wzrostem tempa procesów biodegradacji WWA w glebach, w okresach o wyższej temperaturze otoczenia. Efekt ten można tłumaczyć nie tylko zwiększoną aktywnością mikroorganizmów, ale również szybszą desorpcją zanieczyszczeń do fazy wodnej, a co za tym idzie ich większą dostępnością dla drobnoustrojów glebowych.

Na rysunku 2 przedstawiono względną zawartość (%) potencjalnie biodostępnych frakcji WWA w stosunku do całkowitej zawartości ($C_w = 100\%$) tych związków w badanych próbkach.

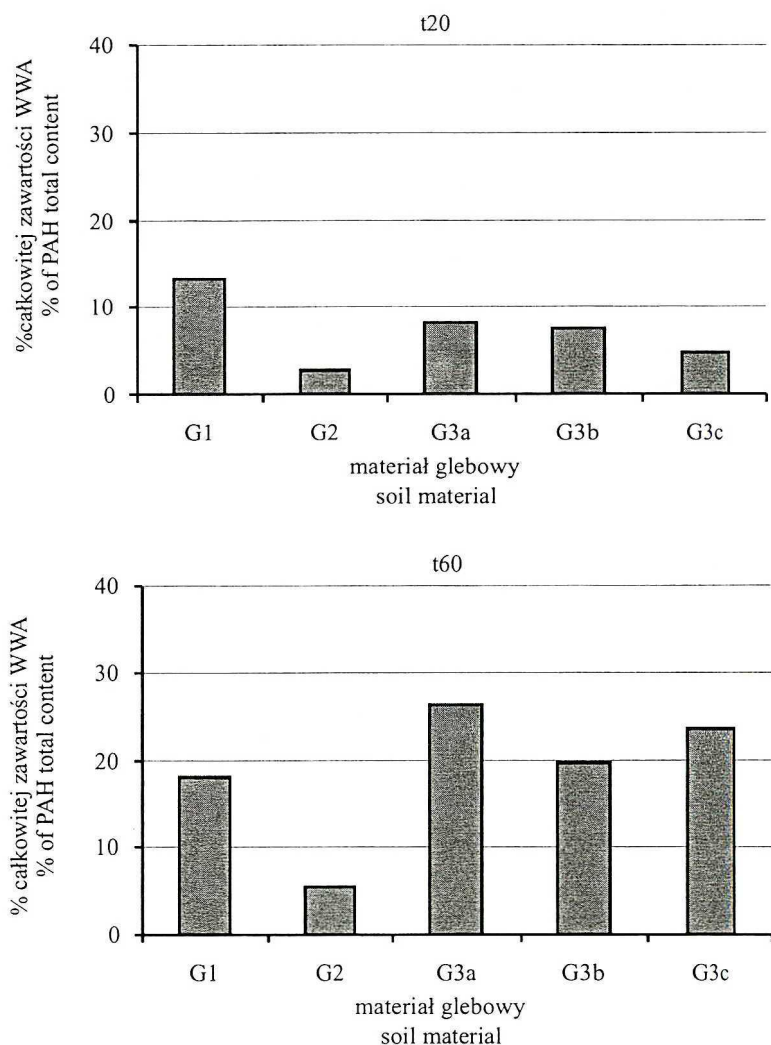
Udziały „łatwo dostępnej” frakcji w ogólnej puli tych związków były stosunkowo niskie. Największy udział frakcji t20 stwierdzono w próbkach: G1 – 13% i G3a – 8%. Obie badane próbki pochodziły z wierzchniej warstwy gleb (0–20 cm), gdzie można spodziewać się stałego dopływu pewnej ilości WWA. Jednocześnie gleby te charakteryzowały się niższą, w stosunku do pozostałych próbek, zawartością węgla organicznego (Tab. 1), a więc procesy wiązania WWA przez substancję organiczną nie były intensywne.

Udziały frakcji „trudno dostępnej” w ogólnej ilości związków były znacznie wyższe; największe ich ilości (20–26%) odpowiadały próbkom G3a-c pochodzących z terenu transportu węgla.

Najmniejszy udział frakcji potencjalnie biodostępnych; t20 = 3%, t60 = 5% stwierdzono w materiale G2. Póbka tej gleby została pobrana z wierzchniej warstwy (0–20 cm), z terenu o dużo wyższym poziomie zanieczyszczenia zarówno substancjami węglowymi i koksopochodnymi ($C_{org} = 8,3\%$), jak i WWA ($\Sigma 11 WWA = 51766 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$). Dłuższe i intensywniejsze bezpośrednie osadzanie się sadzy i cząstek zawierających WWA, prowadziło niewątpliwie do intensyfikacji procesów „starzenia się” [5, 8, 9] zanieczyszczeń i silniejszego wiązania WWA w glebie. Zdaniem Mahr’a [5] drobinę węgla i sadzy znacznie silniej sorbuje WWA niż np. substancje huminowe.

W przypadku próbek G3 a, b i c (pobieranych z jednego punktu badawczego, ale różnych głębokości – tabela 1) stwierdzono w głębszych warstwach malejący udział „łatwo dostępnych” (t20) WWA w ogólnej ilości tych związków (Rys. 2). Wynika to najprawdopodobniej ze zwiększonej zawartości węgla organicznego, jak i dłuższego czasu przebywania WWA w dolnych warstwach, co prowadzi do intensyfikacji procesów „starzenia się” węglowodorów. Zależności tych nie obserwowano w przypadku frakcji „trudno dostępnej” (t60).

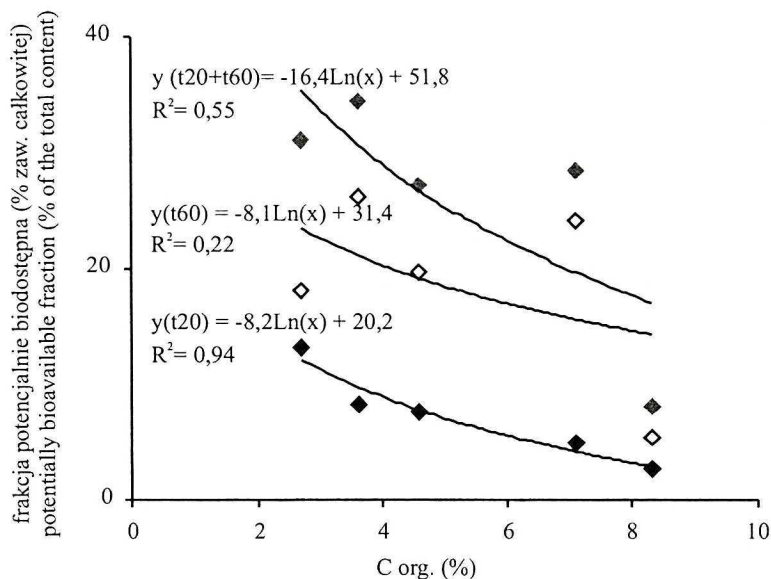
Ogólne zależności pomiędzy zawartością C_{org} (%) w badanych próbkach, a zawartością frakcji potencjalnie biodostępnych (t20 i t60) przedstawiono na rysunku 3. Bardzo silny ujemny związek pomiędzy analizowanymi cechami ($r = -0,97$) stwierdzono dla frakcji „łatwo dostępnej”, co sugeruje, że proces szybkiej desorpcji WWA do roztworu glebowego jest głównie (w 94 %) uzależniony od zawartości węgla organicznego w glebie. Dużo słabsza zależność odpowiadała sumie frakcji t20 + t60 ($r = -0,74$). Brak korelacji pomiędzy zawartością substancji organicznej, a „trudno dostępną” frakcją WWA może świadczyć o tym, że w przypadku „starych” zanieczyszczeń, o przechodzeniu ich do roztworu glebowego będą decydowały inne cechy gleby takie jak np. wielkość i struktura mikroporów wewnątrz agregatów glebowych [11].



Rys. 2. Procentowa zawartość potencjalnie biodostępnych frakcji WWA oznaczonych w temperaturze 20°C (t20) i 60°C (t60), w stosunku do całkowitej zawartości tych związków w badanych próbkach
Percentage of potentially bioavailable PAH fractions determined at 20°C (t20) and 60°C (t60) in relation to the total content of these compounds in tested samples

W celu oceny składu jakościowego potencjalnie biodostępnych frakcji WWA analizowane związki podzielono na 3 grupy (ze względu na liczbę pierścieni benzenowych w cząsteczce): 3-pierścieniowe (fluoren, fenantren, antracen,); 4-pierścieniowe (fluoranten, piren, benzo/a/antracen, chryzen) i 5+6-pierścieniowe (benzo/b/fluoranten, benzo/k/fluoranten, benzo/a/piren i indeno/1,2,3-cd/piren). Z danych przedstawionych na rysunku 4 wynika, że dominującą grupę wśród potencjalnie biodostępnych WWA stanowiły związki 4-pierścieniowe, których procentowa zawartość zarówno we frakcji potencjalnie „łatwo dostępnej”, jak i „trudno dostępnej” była od 1,5 do 11 razy większa w porównaniu do

związków 3- i 5+6-pierścieniowych. Udział węglowodorów 4-pierścieniowych we frakcji t20 wahał się w granicach 42–51%, natomiast we frakcji t60 w granicach 56–77%.



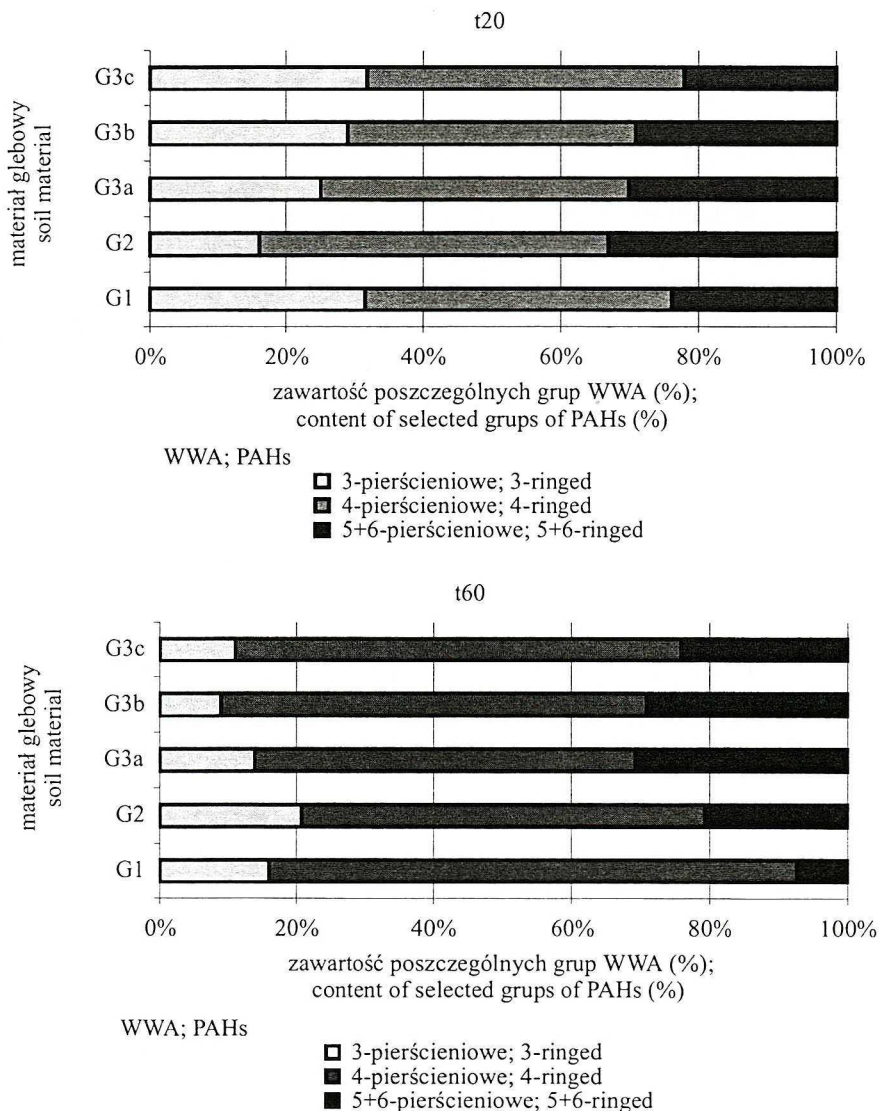
Rys. 3. Zależności pomiędzy zawartością C org (%), a względną zawartością potencjalnie biodostępnych WWA (% zawartości całkowitej) w badanych próbkach, przy ekstrakcji w temperaturze 20°C (t20) i 60°C (t60)

Relation between content of C org (%) and the relative content of potentially bioavailable PAH fractions (% of the total PAH content) in tested samples, determined at 20°C (t20) and 60°C (t60)

Niska zawartość węglowodorów 3-pierścieniowych we frakcjach t20 i t60 może być związana z ich lepszą rozpuszczalnością w wodzie [1, 3], a tym samym większą podatnością na biodegradację [1, 9], w porównaniu do pozostałych WWA. Związki te mogą również ulegać w glebach stratom abiotycznym m.in. poprzez ulatnianie [6, 8]. Wysoki, łączny udział węglowodorów o wyższych masach cząsteczkowych (4 i 5+6 pierścieniowych) wynika zapewne z faktu, że związki te są trudniej rozkładane przez mikroorganizmy glebowe [2, 3, 8]. Wzrost zawartości 4-pierścieniowych WWA we frakcji potencjalnie „trudno dostępnej” może świadczyć o tym, że w miarę upływu czasu będą one stanowiły dominującą grupę wśród biodostępnych WWA.

Warto podkreślić, że w praktyce biodostępność związków jest jednym z najważniejszych, ale nie jedynym czynnikiem decydującym o efektywności bioremediacji gruntów, gdyż tempo rozkładu zanieczyszczeń w glebach zależy również od wielu innych czynników takich jak: skład i aktywności mikroflory glebowej, dostępności tlenu, wody, składników pokarmowych i akceptorów elektronów, właściwości gleby, właściwości WWA oraz warunków klimatycznych [4].

Przedstawione badania stanowią wstępną część prac nad opracowaniem chemicznej metody oznaczania biodostępnej frakcji WWA, która będzie odpowiadać rzeczywistości zakresowi biodegradacji tych związków w glebach.



Rys. 4. Porównanie procentowego udziału poszczególnych grup węglowodorów we frakcjach potencjalnie biodostępnych, przy ekstrakcji w temperaturze 20°C (t20) i 60°C (t60)
Comparison of percentage of selected groups of PAHs in potentially bioavailable fractions, determined at 20°C (t20) and 60°C (t60)

WNIOSKI

1. Metoda adsorpcji WWA z zawiesiny wodnej gleby do fazy stałej, może być stosowana do oznaczania potencjalnie biodostępnych frakcji WWA w glebach od dawna zanieczyszczonych tymi związkami.
2. Zawartość potencjalnie „łatwo biodostępnych” WWA (ekstrahowanych w temperaturze 20°C) w glebach z terenów wysoce zanieczyszczonych tymi związkami nie przekraczała 13% całkowitej zawartości tych węglowodorów.
3. Zawartość potencjalnie „trudno biodostępnych” WWA (ekstrahowanych w temperaturze 60°C) była do 5 razy wyższa w porównaniu do frakcji potencjalnie „łatwo biodostępnej”.
4. Podstawowymi czynnikami decydującymi o ilości potencjalnie „łatwo biodostępnych” i „trudno biodostępnych” WWA była całkowita zawartość tych związków i zawartość węgla organicznego w glebie.
5. Wśród potencjalnie biodostępnych WWA dominowały związki 4-pięścieniowe.

LITERATURA

- [1] Boesten J.J.: *Bioavailability of organic chemicals in soil related their concentration in liquid phase: a review*, Sc. Tot. Environ., Supplement, 397–407 (1993).
- [2] Cornelissen G.: *Mechanism and consequence of slow desorption of organic compounds from sediments*, Doctorate thesis, Amsterdam University 1999.
- [3] Curtight T., S. Lee: *Microorganisms and Metabolic Pathways for Remediation of PAH Contaminated Soil*, Fresenius Envir. Bull., 3, 413–421 (1994).
- [4] Harmsen J., M. Ferdinandy: *Measured bioavailability as a tool for managing clean-up risks on landfarms*, [w:] In Situ and On-Site Bioremediation, The Fifth International Symposium, San Diego 1999.
- [5] Mahro B.: *Bioavailability of contaminants*, Biotechnology, Second Completely Revised Edition, Ed. J. Klein, 62–88, 2000.
- [6] Maliszewska-Kordybach B.: *The effect of temperature on the rate of disappearance of polycyclic aromatic hydrocarbons from soils*, Environ. Pollution, 79, 15–20 (1993).
- [7] Ostrowska A., S. Gawliński, Z. Szczubiałka: *Metody analizy i oceny gleb i roślin*, Instytut Ochrony Środowiska, Warszawa 1991.
- [8] Reid B.J., K.C. Jones, K.T. Semple: *Bioavailability of persistent organic pollutants in soils and sediments – a perspective on mechanisms, consequences and assessment*, Env. Pol., 180, 103–112 (2000).
- [9] Smreczak B., J. Harmsen: *PAH degradation in aerobic soils – the role of bioavailability*, [w:] Proceedings of the First European Bioremediation Conference, Chania 2001, 67–70.
- [10] Smreczak B.: *Effect evaluation of PAHs on microbial activity in arable lands of different physico-chemical properties*, [w:] Summary Report for OECD Co-operative Research Programme: Biological Resource Management for Sustainable Agricultural Systems 1999.
- [11] White J.C., J.W. Kelsey, P.B. Hatzinger, M. Alexander: *Factors affecting sequestration and bioavailability of phenanthrene in soils*, Env. Tox. Chem., 10, 2040–2045 (1997).

Wpłynęło: 24 lutego 2003, zaakceptowano do druku: 10 lipca 2003.