

ZAWARTOŚĆ WIELOPIERŚCIENIOWYCH WĘGLOWODORÓW  
AROMATYCZNYCH W ROŚLINACH UPRAWIANYCH NA  
GLEBACH UŻYŹNIONYCH ZRÓŻNICOWANYMI DAWKAMI  
OSADÓW ŚCIEKOWYCH

PATRYK OLESZCZUK, STANISŁAW BARAN

Akademia Rolnicza w Lublinie, Instytut Gleboznawstwa i Kształtowania Środowiska,  
ul. Leszczyńskiego 7, 20-069 Lublin

Keywords: PAH, persistent organic pollutants, sewage sludge-amended soil, plant contamination.

CONTENT OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN PLANTS  
CULTIVATED ON THE SEWAGE SLUDGE-AMENDED SOILS

The objective of this research was to estimate the content of 16 PAHs (US EPA list) in plants (corn and willow) cultivated in sewage sludge-amended soil. An ultrasonic method and dichloromethane have been used to extract total PAHs content. The solid phase extraction was performed to purify sample extracts. HPLC and UV detection were employed to separate and quantify the studied PAHs. On the basis of the obtained results a bioconcentration factor was calculated. The contents of 16 PAH in plants ranged from 5.83 to 33.8  $\mu\text{g}/\text{kg}$  d.m., with a dominant share of low molecular weight PAHs. The application of sewage sludge caused an increase in the PAH content in plants in relation to the dose applied. However, even the highest doses of sewage sludge did not led to the increase of PAHs content in plants above the level which may be hazardous for human health. The bioconcentration factors were on the level notted by others authors and ranged from 0.04 to 0.38 for the sum of 16 PAHs.

Streszczenie

W pracy badano zawartość 16 wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (lista US EPA) w roślinach (kukurydza i wiklina) uprawianych na glebach użyźnianych osadami ściekowymi. Całkowitą zawartość WWA określano stosując ekstrakcję dichlorometanem metodą ultradźwiękową. Do oczyszczania ekstraktów zastosowano technikę ekstrakcji do fazy stałej. Rozdzielanie WWA i oznaczanie ilościowe przeprowadzono techniką HPLC z detekcją UV. Na podstawie uzyskanych wyników wyliczono współczynniki biokoncentracji. Zawartość sumy WWA w roślinach wahała się od 5,83 do 33,8  $\mu\text{g}/\text{kg}$  s.m. Stwierdzono dominujący udział WWA o niskiej masie cząsteczkowej. Uzyskane wyniki wskazują na wzrost zawartości wszystkich oznaczanych WWA wraz ze wzrostem dawki osadu. Jednakże nawet przy najwyższych dawkach osadu zarówno zawartość sumy WWA jak też indywidualnych związków z tej grupy nie przekraczała zawartości mogących stwarzać zagrożenie dla zdrowia ludzi. Wyliczone współczynniki biokoncentracji dla sumy 16 WWA wahały się od 0,04 do 0,38 i były na poziomie notowanym przez innych autorów.

WSTĘP

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne mogą dostawać się do roślin w wyniku [18, 20, 33, 36]: pobierania przez korzenie z roztworów glebowych, pobierania przez liście

związków w formie gazowej (uwolnionych z powierzchni gleby) oraz absorpcji z powietrza na powierzchni liści. Dzięki charakterowi lipofilnemu cząsteczek WWA, zdolne są one do przechodzenia przez kutikulę liścia w wyniku rozpuszczenia w woskach [17, 18]. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne związane z frakcją wosków liścia są trudne do usunięcia z jego powierzchni, co sprawia, że opadające liście mogą być dodatkowym źródłem WWA w glebie [32, 36].

W literaturze istnieją rozbieżne dane dotyczące możliwości pobierania WWA przez korzenie i transportu ich do części nadziemnych roślin. Przyjmuje się, że tego typu transport możliwy jest jedynie w przypadku WWA o niskiej masie cząsteczkowej (2 i 3-pierścieniowe WWA), podczas gdy węglowodory "cięższe" (> 4 pierścieni) wykazują tendencję do sorbowania na powierzchni korzenia [20, 29].

Zdolność pobierania zanieczyszczeń organicznych przez roślinę opisuje współczynnik biokoncentracji (BCF) wyrażony następującym równaniem [12, 42]:

$$BCF = \frac{\text{zawartość WWA w roślinie } [\mu\text{g} / \text{kg}]}{\text{zawartość WWA w glebie } [\mu\text{g} / \text{kg}]} \quad (1)$$

Pobieranie zanieczyszczeń z gleby przez rośliny zależy głównie od właściwości fizykochemicznych zanieczyszczeń. Badania wskazują jednak [39], że poza właściwościami fizykochemicznymi związków ważny jest również gatunek roślin oraz właściwości gleby.

W pracy badano zawartość WWA w ziarnie kukurydzy (*Zea mays*) oraz pędach i liściach wikliny (*Salix viminalis*) uprawianych na glebie użyźnionej zróżnicowanymi dawkami osadów ściekowych. W celu określenia zdolności roślin do pobierania WWA z gleby wyznaczono współczynniki biokoncentracji.

## MATERIAŁY I METODY

Doświadczenie realizowano w dwóch blokach poletek (o wymiarach 3 x 5 m<sup>2</sup>), których wyodrębnienie związane było z rodzajami uprawianych roślin, jak również właściwościami zastosowanych osadów. W bloku pierwszym (P) uprawiano roślinę jednoroczną - kukurydzę (*Zea mays*) zaś w bloku drugim (W) roślinę wieloletnią - wiklinę (*Salix viminalis*). Wybór roślin wiązał się z ich przeznaczeniem. W przypadku kukurydzy oceniano w jakim stopniu ziarno (materiał konsumpcyjny) uzyskane z roślin uprawianych na glebie użyźnionej osadem ściekowym będzie zanieczyszczone przez WWA. Ponadto oceniano jaki wpływ na zakres pobranych zanieczyszczeń będzie miała dawka zastosowanego osadu ściekowego. Natomiast w przypadku wikliny oceniano potencjalną zdolność tej rośliny do pobierania WWA z gleb z późniejszym wykorzystaniem jej w celach przemysłowych bądź opałowych. Zarówno w przypadku ziaren kukurydzy, jak też pędów i liści wikliny oceniano stopień ich zanieczyszczenia przez WWA na tle danych podawanych przez innych autorów w stosunku do roślin uprawianych na terenach uprzemysłowionych.

Obydwa doświadczenia prowadzono na glebie lekkiej wytworzonej z piasku słabogliniastego (Tab. 1). Zastosowano osady ściekowe z oczyszczalni ścieków komunalno-przemysłowych (70:30), różniły się zarówno składem jak i zawartością WWA. Zastosowany w doświadczeniu z kukurydzą osad ściekowy (Osad P) charakteryzował się o połowę mniejszą zawartością WWA, niż osad użyty w doświadczeniu z wikliną (Osad W) (Tab. 1).

Tabela 1. Właściwości gleby i osadów ściekowych wykorzystanych w doświadczeniu  
Properties of soil and sewage sludges used in the experiment

Właściwości Properties		Gleba Soil	Osady ściekowe Sewage sludges	
			Osad ściekowy P Sewage sludge P	Osad ściekowy W Sewage sludge W
Skład granulometryczny (%) Soil texture [%]	1-0,1	86	-	-
	0,1-0,02	7	-	-
	<0,02	7	-	-
pH <sub>KCl</sub>		4,3	6,01	6,4
H <sub>b</sub>	[mmol/g]	46,5	47,3	24,5
CEC		13,4	500,4	583,2
TEB		59,9	547,7	607,7
BS		[%]	22,4	99,4
Formy przyswajalne [mg/kg] Available forms [mg/kg]	P	47	645	28
	K	35	192	84
	Mg	43	120	77
TOC	[g/kg]	11,2	210	277
N <sub>t</sub>		1,4	17,8	22,3
Suma 16 WWA Sum of 16 PAHs	[µg/kg]	43	3894	5713

H<sub>b</sub> – kwasowość hydrolityczna; hydrolytic acidity, CEC – suma kationów zasadowych; cation exchange capacity, TEB – całkowita pojemność sorpcyjna; the total of the exchangeable bases, BS – stopień wysycenia kompleksu sorpcyjnego jonami o charakterze zasadowym; the degree of the base saturation, TOC – całkowita zawartość węgla organicznego; total content of organic carbon, N<sub>t</sub> – zawartość azotu ogólnego; the total amount of nitrogen

Ponadto w osadzie P stwierdzono dominujący udział 3 i 4-pierścieniowych WWA, podczas gdy w osadzie W dominowały WWA 4 i 5-pierścieniowe.

Osady na poletka wprowadzono w następujących dawkach: 30, 75, 150, 300 i 600 Mg/ha. Dawki osadów obliczono uwzględniając ich suchą masę oraz gęstość fazy stałej gleby. Osady wymieszano z powierzchniową warstwą gleby do głębokości 20 cm, a następnie rozpoczęto uprawę roślin (w miesiącu kwietniu). Glebę kontrolną stanowiła gleba nie użyźniona osadem ściekowym.

Próbki gleb do badań pobrano bezpośrednio po wprowadzeniu osadu (termin I), a następnie po sześciu miesiącach od czasu, który upłynął od jego zastosowania (termin II). W terminie drugim pobierano również próbki roślin. Sposób pobierania próbek glebowych, jak również schemat ich przygotowania do analiz na zawartość WWA przedstawiono w innej pracy [4].

Otrzymane próbki roślin (około 200 g) myto wodą redestylowaną, a następnie suszono w temperaturze pokojowej przy ograniczonym dostępie światła. Wysuszone próbki roślin rozdrabniano, a następnie z otrzymanego materiału pobierano próbkę reprezentatywną (30 g) do analiz WWA.

Analizę WWA wykonano w oparciu o wcześniej opracowaną metodykę [2, 3, 27]. Ekstrakcję WWA z gleb i roślin prowadzono przy wykorzystaniu techniki ultradźwiękowej, ekstrahując badany materiał dichlorometanem a otrzymane ekstrakty po zateżeniu oczyszczano techniką SPE. Oznaczanie jakościowe i ilościowe przeprowadzono na chromatografii cieczowej z detektorem UV. Rozdział prowadzono w stałej temperaturze (31°C) przy długości fali (254 nm) stosując kolumnę Spherisorb-PAH (Schambeck SFD GmbH, Germany).

Wszystkie przedstawione zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych wyrażone są w przeliczeniu na suchą masę próbki (suszonej przez 24 godziny w temperaturze 105°C). Oznaczenie WWA dla każdej próbki wykonano trzykrotnie i jako wynik podano średnią arytmetyczną z tych oznaczeń.

Analizę statystyczną wykonano w oparciu o programy ARStat (AR Lublin), MS Excel 2000 oraz Statistica 5.0 Pl. Związek pomiędzy zawartością WWA a ich właściwościami określano na podstawie współczynników korelacji oceniając ich istotność na poziomie  $P \leq 0,05$ . Istotność różnic szacowano testem *t*-studenta na poziomie  $P \leq 0,05$ .

## WYNIKI I DYSKUSJA

### ZAWARTOŚĆ WWA W GLEBACH PO UŻYŻNIENIU OSADAMI ŚCIEKOWYMI

Zastosowane w doświadczeniu osady charakteryzowały się niską zawartością WWA (Tab. 1) w stosunku do zawartości tych związków oznaczonych w osadach pochodzących z oczyszczalni Polski południowo-wschodniej [5]. Biorąc pod uwagę normy Unii Europejskiej [11] dotyczące dopuszczalnej zawartości sumy 11 WWA w osadach stosowanych w celach rolniczych nie stwierdzono ich przekroczenia w osadach ściekowych stosowanych w niniejszych badaniach.

W tabelach 2 i 3 przedstawiono zawartość WWA w glebie kontrolnej oraz glebie użyźnionej osadem ściekowym. W glebie kontrolnej dominowały węglowodory 2 i 3-pierścieniowe, których obecność związana była najprawdopodobniej z depozycją atmosferyczną [6]. Wprowadzenie do gleb osadu ściekowego spowodowało proporcjonalny (wraz z kolejnymi dawkami) wzrost sumy WWA (Tab. 2 i 3). Jedynie w doświadczeniu z wikliną zaznaczyły się nieistotne statystycznie różnice między zawartością sumy WWA w doświadczeniach z 300 i 600 Mg/ha dawkami osadu ściekowego (Tab. 2).

Po sześciu miesiącach od wprowadzenia osadu odnotowano spadek zawartości sumy WWA, którego zakres zależał od wariantu doświadczenia, jak również od zastosowanej dawki osadu ściekowego i wahał się od 33 do 80%. W glebie użyźnionej osadem w doświadczeniu z kukurydzą najwyższy zakres spadku notowano w przypadku najniższych dawek osadu (30 i 75 Mg/ha), podczas gdy w doświadczeniu z wikliną największy zakres spadku odnotowano dla dawki 300 Mg/ha.

### ZAWARTOŚĆ WWA W ROŚLINACH

Jak widać z prezentowanych na rysunku 1 danych, w roślinach uprawianych na glebach kontrolnych stwierdzono bardzo niską zawartość WWA. Całkowita zawartość sumy tych związków wahała się w zależności od wariantu doświadczenia od 5,83 do 18,77 µg/kg. Uzyskane wartości porównywalne są do danych notowanych przez innych autorów [18, 22, 30, 31].

Tabela 2. Zawartość WWA [µg/kg] w glebie użyźnionej osadem ściekowym w doswiadczeniu z kukurydzą  
 Concentration of PAHs [µg/kg] in soil and sewage sludge-amended soil in experiment with corn

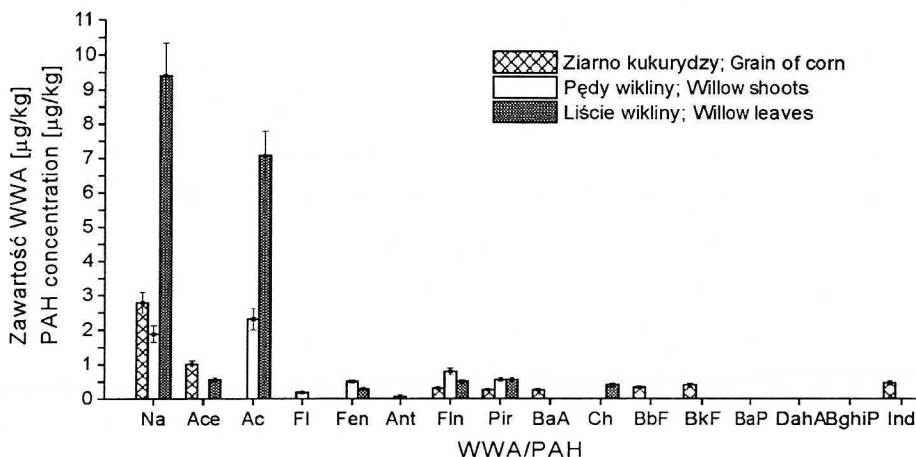
WWA PAH	Dawka osadu ściekowego [Mg/ha]											
	Sewage sludge dose [Mg/ha]											
	0		30		75		150		300		600	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
Na	3,5	4,3	13,9	1,5	15,5	2,0	29,4	22,8	41,5	32,9	142,6	59,0
Acc	15,1	17,3	42,6	11,5	56,5	12,8	70,2	64,2	112,2	71,4	265,6	118,3
Ac	10,4	11,2	26,9	9,2	24,6	9,6	34,6	28,0	48,0	28,7	80,1	34,8
Fl	0,0	0,0	7,8	0,6	12,5	0,6	17,7	1,2	22,7	1,0	43,2	1,0
Fen	1,2	1,2	2,7	0,7	3,7	0,8	5,3	4,4	7,0	4,2	19,9	6,5
Ant	0,1	0,1	0,5	0,0	1,9	0,0	3,6	1,1	4,2	1,2	10,9	1,9
Fluo	2,3	2,3	9,5	1,3	14,6	1,6	22,6	14,4	30,6	15,8	86,8	27,1
Pir	0,0	0,0	3,7	1,3	14,3	1,4	25,0	11,7	31,0	12,2	62,9	31,3
BaA	1,2	1,1	3,3	0,9	5,1	1,0	14,5	6,7	16,7	7,1	38,0	12,6
Ch	1,1	1,0	2,3	0,9	3,9	0,9	8,4	4,9	10,0	4,9	23,5	8,8
BbF	1,6	1,6	3,0	1,1	4,3	1,2	7,5	6,6	20,1	9,1	38,1	18,0
BkF	1,1	1,1	3,6	1,3	5,1	1,4	11,6	4,5	13,1	7,0	20,8	16,0
BaP	1,5	1,4	2,4	0,8	4,0	1,1	16,0	6,9	19,5	8,6	36,4	15,4
DahA	1,0	1,0	0,0	1,5	0,0	2,0	0,0	2,8	6,9	5,4	9,5	6,8
BghiP	0,6	0,7	3,1	0,6	2,2	0,7	8,4	4,6	11,2	7,6	23,0	12,4
Ind	2,3	2,2	4,4	1,8	5,4	2,1	9,2	7,9	10,8	9,6	29,7	14,8
Σ 16 WWA Σ 16 PAHs	43,0	46,5	129,7	35,0	173,6	39,2	284,0	192,7	405,5	226,7	931,0	384,7

I – zawartość WWA w glebie na początku doświadczenia; PAHs content at the beginning of the experiment,  
 II – zawartość WWA w glebie w okresie zbioru roślin (po 6 miesiącach od wprowadzenia osadu); PAHs  
 content during plant harvest (after 6 month from sewage sludge application)

Tabela 3. Zawartość WWA [µg/kg] w glebie użyźnionej osadem ściekowym w doświadczeniu z wiklina  
 Concentration of PAHs [µg/kg] in soil and sewage sludge-amended soil in experiment with willow

WWA PAH	Dawka osadu ściekowego [Mg/ha]											
	Sewage sludge dose [Mg/ha]											
	0		30		75		150		300		600	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
Na	3,0	2,7	5,5	8,1	18,5	14,0	40,1	11,8	87,8	15,5	95,0	36,4
Ace	13,0	14,0	16,0	21,7	41,1	24,5	59,4	29,2	115,0	39,5	143,8	107,3
Ac	10,6	10,1	11,2	15,3	19,0	16,8	46,0	21,8	96,0	18,1	96,0	45,8
Fl	3,6	3,5	1,1	6,9	2,6	8,6	14,9	6,9	40,6	3,2	21,5	9,4
Fen	0,8	0,9	1,9	3,0	5,1	4,2	16,1	3,6	32,3	7,8	31,5	12,4
Ant	0,1	0,1	0,2	0,9	1,1	1,0	4,6	1,63	14,4	2,9	11,9	4,2
Fluo	2,4	2,2	5,6	3,6	21,0	5,7	50,6	13,53	40,2	24,7	107,9	46,7
Pir	1,8	2,2	3,3	8,0	2,5	13,6	41,1	9,2	109,6	20,8	111,3	46,9
BaA	1,4	1,5	5,0	4,5	6,7	6,9	20,3	5,06	65,8	10,3	62,2	21,4
Ch	1,2	1,8	1,1	4,2	10,2	6,1	14,4	6,46	34,5	14,4	47,2	23,8
BbF	3,6	2,3	4,4	5,3	10,2	7,2	58,1	21,4	62,1	14,0	69,6	25,6
BkF	1,2	1,5	2,8	2,2	5,2	7,1	7,9	4,9	23,6	8,0	30,2	15,2
BaP	1,7	2,2	4,8	4,9	11,1	7,1	17,5	9,0	53,7	15,0	45,9	24,7
DahA	2,2	1,2	3,9	2,3	6,3	2,4	13,5	26,0	44,1	11,7	63,6	24,3
BghiP	0,7	0,8	2,7	1,9	8,4	4,4	10,9	5,6	28,4	11,2	31,2	18,7
Ind	2,3	1,6	4,3	1,6	7,9	2,2	13,9	9,1	34,2	10,8	34,0	20,1
Σ 16 WWA Σ 16 PAHs	49,6	48,6	73,8	94,4	176,9	131,8	429,3	185,2	882,3	227,9	1002,8	482,9

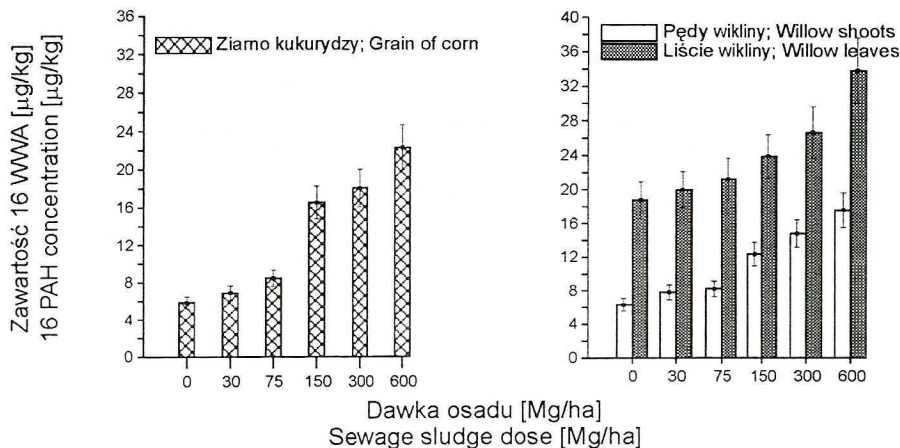
I – zawartość WWA w glebie na początku doświadczenia; PAHs content at the beginning of the experiment,  
 II – zawartość WWA w glebie w okresie zbioru roślin (po 6 miesiącach od wprowadzenia osadu); PAHs  
 content during plant harvest (after 6 months from sewage sludge application)



Rys. 1. Zawartość WWA w roślinach uprawianych na glebach kontrolnych. Słupki błędów przedstawiają odchylenie standardowe (OS) (n = 3 ekstrakcje)  
PAHs content in plants cultivated on the control soil. Error bars represent standard deviation (SD) (n = 3 extractions)

W przypadku wszystkich roślin dominowały naftalen i acenaften. We wszystkich badanych próbkach roślinnych nie stwierdzono obecności benzo[a]pirenu, dibenz[ah]antracenu i benzo[ghi]perylenu.

W roślinach uprawianych na glebach użyźnianych osadami ściekowymi odnotowano wzrost zawartości WWA w stosunku do roślin uprawianych na glebie kontrolnej. Wraz z kolejnymi dawkami osadu ściekowego następował systematyczny wzrost zawartości sumy WWA (Rys. 2). W przypadku pędów wikliny istotnie statystyczny wzrost w stosunku do kontroli ( $P < 0,05$ ) notowano już przy dawce osadu 75 Mg/ha, podczas gdy dla ziaren kukurydzy i liści wikliny wzrost ten był istotny statystycznie dopiero przy dawce osadu odpowiednio 150 i 300 Mg/ha.



Rys. 2. Zawartość sumy WWA w roślinach uprawianych na glebie kontrolnej i glebie użyźnionej osadem ściekowym. Słupki błędów przedstawiają odchylenie standardowe (OS) (n = 3 ekstrakcje)  
Sum of PAHs content in plants cultivated on control soil and sewage sludge-amended soil. Error bars represent standard deviation (SD) (n = 3 extractions)

Największy przyrost zawartości sumy WWA dla niemal wszystkich dawek osadu (wyjątek stanowiło jedynie doświadczenie z najniższą dawką osadu) w stosunku do zawartości WWA w roślinach kontrolnych odnotowano w przypadku kukurydzy. Najniższy natomiast przyrost obserwowano dla liści wikliny w przypadku wszystkich dawek osadu ściekowego. Związane jest to z wysoką zawartością WWA na liściach wikliny uprawianej na glebie kontrolnej. Wysoki poziom zanieczyszczeń na liściach omawianej rośliny był najprawdopodobniej związany z depozycją atmosferyczną WWA.

W przypadku ziaren kukurydzy dla ponad połowy indywidualnych WWA istotny statystycznie wzrost ich zawartości w stosunku do kontroli obserwowany był przy dawkach osadu powyżej 150 Mg/ha (Tab. 4).

Tabela 4. Zawartość WWA [ $\mu\text{g/kg}$ ] w ziarnie kukurydzy uprawianej na glebie użyźnionej osadem ściekowym  
PAH content [ $\mu\text{g/kg}$ ] in grain of corn cultivated on sewage sludge-amended soil

WWA PAH	Dawka osadu ściekowego [Mg/ha] Sewage sludge dose [Mg/ha]					
	0	30	75	150	300	600
Na	2,78 (11)	2,59 (13)	2,89 (11)	3,12 (12)	3,65* (14)	3,44 (11)
Ace	1,01 (9)	1,37* (11)	1,63* (12)	2,10* (11)	2,12* (10)	2,74* (13)
Ac	n.d.	1,33* (9)	1,55* (10)	2,15* (14)	2,73* (10)	2,79* (9)
Fl	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,64* (14)
Fen	n.d.	n.d.	n.d.	0,36* (12)	0,39* (11)	0,52* (9)
Ant	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,32* (10)
Fluo	0,31 (8)	0,28 (12)	0,60* (8)	1,46* (10)	1,54* (12)	2,35* (12)
Pir	0,26 (11)	0,26 (10)	0,55* (8)	1,53* (8)	1,80* (12)	0,88* (10)
BaA	0,26 (10)	n.d.	0,28 (12)	0,79* (11)	0,84* (10)	1,37* (9)
Ch	n.d.	n.d.	n.d.	0,64* (9)	0,64* (11)	0,71* (13)
BbF	0,33 (12)	0,29 (13)	0,26 (10)	1,13* (12)	1,17* (13)	1,56* (8)
BkF	0,40 (15)	0,34 (13)	0,32 (9)	1,10* (10)	0,97* (9)	0,98* (11)
BaP	n.d.	n.d.	n.d.	0,73* (11)	0,81* (9)	1,37* (8)
DahA	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,95* (10)
BghiP	n.d.	n.d.	n.d.	0,53* (9)	0,54* (11)	0,69* (10)
Ind	0,48 (13)	0,41 (11)	0,38 (13)	0,85* (10)	0,83* (9)	0,96* (12)

( ) - współczynnik zmienności (%; n = 3 ekstrakcje); relative standard deviation (%; n = 3 extraction); n.d. – nie stwierdzono; n.d. – not detected

\* - wartości istotnie statystycznie różne ( $P \leq 0,05$ ) w stosunku do kontroli (0 Mg/ha); values statistical significant different in relation to control (0 Mg/ha)



Tabela 5. Zawartość WWA [ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ] w pędach i liściach wikliny uprawianej na glebie użyźnionej osadem ściekowym  
PAH content [ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ] in shoot and leaves of willow in sewage sludge-amended soil

WWA PAH	Dawka osadu ściekowego [Mg/ha] Sewage sludge dose [Mg/ha]											
	Pędy Shoots						Liście Leaves					
	0	30	75	150	300	600	0	30	75	150	300	600
Na	1.88 (13)	2.05 (14)	2.36 (11)	4.26* (12)	4.38* (14)	4.87* (11)	9.39 (10)	8.20 (12)	9.44 (13)	11.04 (11)	12.52* (10)	15.48* (13)
Ace	n.d.	0.77* (13)	0.62* (12)	1.65* (14)	2.97* (11)	2.56* (13)	0.55 (12)	1.35* (12)	1.28* (10)	1.29* (9)	1.93* (10)	2.74* (11)
Ac	2.31 (14)	2.54 (10)	2.43 (12)	2.48 (13)	2.45 (10)	3.09* (10)	7.08 (10)	7.62 (10)	7.29 (9)	7.44 (9)	7.35 (9)	9.27 (13)
Fl	0.18 (11)	0.25* (11)	0.22 (11)	0.25* (10)	0.38* (14)	0.22 (14)	n.d.	0.35* (8)	0.37* (13)	0.30* (12)	0.38* (11)	0.42* (14)
Fen	0.51 (10)	0.11* (8)	0.11* (10)	0.18* (9)	0.19* (13)	0.30* (15)	0.29 (13)	0.23 (11)	0.24 (9)	0.40* (13)	0.43* (12)	0.66* (10)
Ant	0.07 (12)	0.03* (12)	0.03* (15)	0.14* (11)	0.11* (9)	0.17* (11)	n.d.	n.d.	0.09* (11)	0.13* (10)	0.12* (12)	0.19* (12)
Fluo	0.79 (12)	0.83 (10)	0.85 (14)	1.10* (13)	1.27* (10)	1.12 (10)	0.50 (11)	0.73* (10)	0.89* (10)	1.05* (8)	1.27* (9)	1.35* (10)
Pir	0.56 (10)	0.66 (11)	0.52 (11)	0.55 (12)	0.71 (12)	1.12* (12)	0.56 (12)	0.81* (13)	0.64 (12)	0.68 (12)	0.88* (13)	1.38* (9)
BaA	n.d.	0.16* (13)	0.17* (13)	0.11* (15)	0.25* (12)	0.51* (13)	n.d.	n.d.	0.09* (14)	0.15* (12)	0.18* (14)	0.24* (13)
Ch	n.d.	0.11* (14)	0.16* (10)	0.14* (9)	0.36* (9)	0.57* (12)	0.40 (14)	0.45 (9)	0.42 (11)	0.54* (9)	0.36 (13)	0.59* (12)
BbF	n.d.	0.14* (10)	0.18* (12)	0.48* (11)	0.35* (11)	0.61* (14)	n.d.	0.10* (9)	0.10* (9)	0.18* (10)	0.23* (10)	0.16* (9)
BkF	n.d.	n.d.	0.18* (8)	0.11* (12)	0.20* (8)	0.36* (9)	n.d.	n.d.	n.d.	0.07* (13)	0.15* (10)	0.13* (10)
BaP	n.d.	0.12* (11)	0.18* (10)	0.30* (8)	0.37* (12)	0.59* (9)	n.d.	0.15* (12)	0.22* (14)	0.30* (9)	0.33* (12)	0.41* (12)
DahA	n.d.	0.06* (12)	0.06* (12)	0.28* (13)	0.29* (10)	0.58* (10)	n.d.	n.d.	0.07* (11)	0.07* (8)	0.12* (11)	0.09* (11)
BghiP	n.d.	n.d.	0.11* (8)	0.12* (10)	0.28* (11)	0.45* (12)	n.d.	n.d.	0.08* (15)	0.11* (11)	0.18* (9)	0.25* (10)
Ind	n.d.	n.d.	0.06* (13)	0.20* (10)	0.27* (13)	0.48* (10)	n.d.	n.d.	0.06* (9)	0.20* (13)	0.27* (14)	0.48* (10)

( ) - współczynnik zmienności (%; n = 3 ekstrakcje); relative standard deviation (%; n = 3 extraction); n.d.– nie stwierdzono; n.d. – not detected;  
\* - wartości istotnie statystycznie różne ( $P < 0,05$ ) w stosunku do kontroli (0 Mg/ha); values statistical significant different in relation to control (0 Mg/ha)

Natomiast w liściach i pędach wikliny istotnie statystyczny wzrost można już było obserwować przy najniższych dawkach osadu ściekowego (30 i 75 Mg/ha) (Tab. 5).

Należy jednakże zaznaczyć, że częściej zjawisko to obserwowano w przypadku 4, 5 i 6-pierścieniowych WWA niż związków 2 i 3-pierścieniowych.

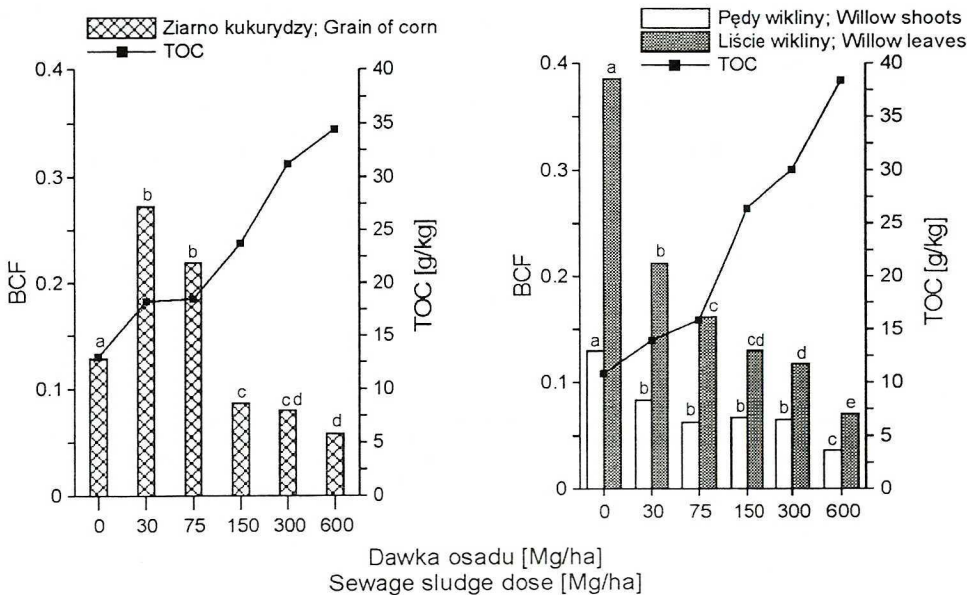
Analizując dane prezentowane w tabeli 4 i 5 można dostrzec, że wprowadzenie do gleby osadu ściekowego przyczyniło się do wzrostu w badanych roślinach zawartości WWA o wysokiej masie cząsteczkowej. O ile w roślinach uprawianych na glebach kontrolnych nie stwierdzano obecności niektórych "cięższych" WWA o tyle przy wyższych dawkach osadu ( $\geq 150$  Mg/ha) odnotowano występowanie tych związków w roślinach. Stąd też mimo realnego wzrostu zawartości lekkich WWA (2 i 3 pierścieniowe) w roślinach (Tab. 4 i 5), obserwowano obniżenie się ich udziału w stosunku do sumy ich zawartości. Nadal jednak dominujący udział ( $> 40\%$ ), bez względu na zastosowaną dawkę osadu ściekowego, należał do naftalenu, acenafylenu i acenaftenu.

Trudno jest odnieść wszystkie otrzymane dane do wyników prezentowanych przez innych autorów w związku z małą ilością informacji na temat zawartości WWA w roślinach uprawianych na glebach użyźnionych osadami ściekowymi [15, 41, 43]. Prace skupiają się głównie bądź na ocenie zawartości WWA w roślinach uprawianych na terenach wysokoprzemysłowych [1, 8, 12, 16, 18, 20, 24, 28, 37, 38] bądź dotyczą innych zanieczyszczeń organicznych w roślinach uprawianych na glebach użyźnianych osadami ściekowymi [7, 14, 25, 26]. Podawane przez różnych autorów [1, 6, 24, 28, 30, 34-36] zawartości WWA w roślinach wahają się w szerokich granicach i zależą od nasilenia procesów antropogenicznych na danym obszarze. Oznaczone w niniejszych badaniach zawartości WWA w poszczególnych roślinach (zarówno kukurydzy jak i liściach i pędach wikliny) są niższe bądź zbliżone do wartości podawanych przez innych autorów. Voutsas i Samara [38] analizując zawartość WWA w wybranych roślinach uprawianych na glebach podlegających intensywnej antropopresji (przemysł, komunikacja) stwierdzili, że zawartość WWA wahała się od 25 do 290  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Podobne wyniki uzyskali również Camargo i Toledo [8] dla warzyw uprawianych w Brazylii. Oznaczone przez Larssona i Sahlberga [20] zawartości 16 WWA w sałacie uprawianej w okolicach autostrady wahały się od 17 do 90  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Stosunkowo wysokie zawartości WWA stwierdza się w roślinach uprawianych w okolicach oczyszczalni ścieków i na obszarach zalewanych ściekami komunalnymi [16, 37]. Dla przykładu oznaczone przez Tao i in. [37] zawartości  $\Sigma 16$  WWA w warzywach uprawianych na glebach zalewanych ściekami miejskimi wahały się od 500 do 1700  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , jednakże zawartość WWA w glebach kształtowała się na poziomie ponad 6000  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Obserwowane w niniejszych badaniach niższe zawartości WWA w roślinach związane są ze stosunkowo niską zawartością WWA w glebach użyźnianych zastosowanymi osadami ściekowymi. Przeprowadzone przez Fimesa i in. [12] badania wazonowe nad zdolnością wybranych roślin do pobierania WWA z gleb wykazały, że w zależności od gatunku rośliny, jak również jej części (łodyga, liście, owoce) mogą one akumulować nawet do 2600  $\mu\text{g}/\text{kg}$  sumy WWA. Autorzy stwierdzili wyraźną zależność pomiędzy zawartością WWA w glebie a zawartością badanych związków w roślinach. Należy jednakże zaznaczyć, że zawartości WWA w glebach na których uprawiano rośliny kształtowały się na poziomie od 43 do 12000  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Wzrost zawartości innych zanieczyszczeń organicznych (alkilobenzosulfonian sodowy, LAS) w roślinach wraz ze wzrostem ich zawartości w glebie obserwowali również inni autorzy [14] w użyźnionych osadami ściekowymi glebach. Znajduje to potwierdzenie w prezentowanych wynikach badań, w których również wielokrotnie notowano wzrost zawartości WWA w roślinach wraz ze wzrostem ich zawartości w glebie - zarówno dla sumy WWA, jak też indywidualnych form tych związków.

O ile w przypadku zawartości WWA w roślinach istnieją pewne różnice pomiędzy uzyskanymi w niniejszych badaniach wynikami a danymi podawanymi przez innych autorów o tyle skład procentowy poszczególnych WWA jest bardzo zbliżony. Niemal wszyscy autorzy [16, 37, 38, 43] wskazują na dominujący udział w roślinach lekkich WWA (2 i 3-pierścieniowych), mimo, że niekiedy związki te w uprawianej glebie charakteryzują się niższym udziałem niż WWA o wysokiej masie cząsteczkowej (5 i 6-pierścieniowe) [37]. Wysoki udział WWA o niskiej masie cząsteczkowej determinowany jest właściwościami tych związków, tj. stosunkowo wysoką rozpuszczalnością w wodzie oraz lotnością [41]. Ponadto związki te charakteryzuje w zależności od właściwości gleb wyższa dostępność dla roślin [12]. WWA o wysokiej masie cząsteczkowej (5 i 6-pierścieniowe) są silnie związane z cząstkami glebowymi bądź pyłami atmosferycznymi, przez co ograniczone zostaje ich pobieranie przez rośliny oraz transport i rozmieszczenie w poszczególnych narządach roślin [10].

#### WSPÓŁCZYNNIK BIOKONCENTRACJI

Wskaźnikiem, który może informować o zdolności określonej rośliny do pobierania zanieczyszczeń jest współczynnik biokoncentracji (BCF). Na rysunku 3 przedstawiono współczynniki biokoncentracji dla sumy 16 WWA wyznaczone w glebach kontrolnych i glebach użyźnionych osadami ściekowymi.



Rys. 3. Wartości BCF dla sumy WWA w glebach kontrolnych i glebach użyźnionych osadami ściekowymi oraz zmiany zawartości węgla organicznego (TOC). Wartości oznaczone tą samą literą (słupki w danej serii) nie różnią się istotnie statystycznie ( $P \leq 0,05$ )

BCF value of PAHs sum in control soil and sewage sludge-amended soils and changes of total organic carbons content (TOC). Values that are followed by same letter (bars in the same series) are not significantly different ( $P \leq 0,05$ )

Jak wspomniano zawartość WWA w roślinach wyraźnie zależała od zastosowanej dawki osadu ściekowego. Efekt ten szczególnie był wyraźny przy ocenie biokoncentracji

WWA w poszczególnych roślinach. Wraz ze wzrostem dawki osadu, bez względu na uprawianą roślinę, mimo wyższej zawartości WWA w glebie obserwowano obniżenie się wartości BCF (Rys. 3). Jest to najprawdopodobniej związane ze wzrostem zawartości materii organicznej (wraz ze wzrastającą dawką osadu ściekowego), która ograniczała biodostępność omawianych zanieczyszczeń dla roślin. Na taką możliwość interpretacji obserwowanego zjawiska wskazuje Bellin i O'Connor [7]. Autorzy stwierdzili ujemną statystycznie istotną zależność pomiędzy zawartością węgla organicznego w glebie użytej osadem ściekowym a współczynnikiem biokoncentracji pentachlorofenolu w wybranych roślinach (kostrzewa trzciniowa, marchew, sałata i pieprz turecki). Wyznaczone w niniejszych badaniach współczynniki korelacji pomiędzy współczynnikiem BCF a zawartością materii organicznej w glebie wykazały jedynie w przypadku nielicznych WWA istotną statystycznie ( $P \leq 0,05$ ) ujemną zależność. Opisywaną zależność odnotowano dla benzo[b]fluorantenu (-0,875), benzo[k]fluorantenu (-0,955) i indeno[1,2,3-cd]pirenu (-0,940) w przypadku kukurydzy oraz dla naftalenu ( $> -0,883$ ) i fluorantenu ( $> -0,902$ ) w przypadku wikliny (zarówno pędy jak i liście).

Wyznaczone w niniejszych badaniach najwyższe wartości BCF odpowiadały najniższym dawkom osadu ściekowego (30 i 75 Mg/ha) w przypadku ziaren kukurydzy oraz glebie kontrolnej w przypadku wikliny. Wprowadzenie do gleby wyższych dawek osadu ściekowego ( $\geq 150$  Mg/ha) przyczyniło się do znacznego zredukowania wartości BCF. Stwierdzono jednakże wyraźnie wyższe wartości BCF dla liści niż dla pędów wikliny, co związane było niewątpliwie z wyższymi zawartościami niektórych WWA w liściach (przede wszystkim naftalenu i acenaftenu). Większa zawartość tych związków związana jest najprawdopodobniej jak już wcześniej wspomniano z depozycją atmosferyczną a nie z większą zdolnością liści do pobierania WWA niż łodygi.

Analizując dane dotyczące współczynników biokoncentracji poszczególnych WWA w badanych roślinach stwierdzono zależność, w której wyraźnie wyższe wartości BCF notowano dla "lekkich" WWA (naftalen, acenafaten i acenaften), aniżeli dla pozostałych węglowodorów. Wartości BCF wymienionych WWA różniły się istotnie statystycznie ( $P \leq 0,05$ ) od pozostałych węglowodorów.

Jak wspomniano bez względu na zastosowaną dawkę osadu ściekowego wyższe współczynniki BCF notowano w liściach wikliny aniżeli w jej pędach. Jednakże przy wyższych dawkach osadu obserwowane różnice ulegały stopniowemu zmniejszaniu. Wartości współczynnika biokoncentracji WWA w roślinach notowane przez innych autorów kształtują się w bardzo szerokich granicach od 0,001 do 0,4 dla poszczególnych WWA [10, 12, 13]. Uzyskane w niniejszych badaniach wyniki zawierają się w niniejszym przedziale. Badania prowadzone przez niektórych autorów [18] wskazują na istnienie zależności pomiędzy właściwościami WWA a współczynnikiem ich biokoncentracji (BCF) w roślinach. Kipopoulou i in. [18] uzyskali dodatnie korelacje pomiędzy BCF a rozpuszczalnością w wodzie, oraz ujemne zależności pomiędzy BCF a  $\log K_{ow}$ .

Przeprowadzona w niniejszych badaniach analiza zależności pomiędzy rozpuszczalnością w wodzie,  $\log K_{oc}$  i  $\log K_{ow}$  poszczególnych WWA a współczynnikiem ich biokoncentracji wykazała istotne statystycznie wartości jedynie w przypadku wikliny (Tab. 6). Przy czym, podobnie jak miało to miejsce w badaniach Kipopoulou i in. [18], dodatnie wartości współczynników korelacji notowano dla zależności BCF od rozpuszczalności w wodzie, podczas gdy ujemne dla zależności pomiędzy BCF a współczynnikiem  $\log K_{oc}$  i  $K_{ow}$  (Tab. 6).

Tabela 6. Wartości współczynników korelacji pomiędzy BCF a wybranymi właściwościami WWA  
Value of correlation coefficients between BFC and some properties of PAHs

Dawka osadu Sewag sludge dose (M g/kg)	Pędy Shoots			Liście Leaves		
	S	Log K <sub>oc</sub>	Log K <sub>ow</sub>	S	Log K <sub>oc</sub>	Log K <sub>ow</sub>
0	0,363	-0,415	-0,565 *	0,940 *	-0,510 *	-0,539 *
30	0,730 *	-0,581 *	-0,605 *	0,974 *	-0,580 *	-0,612 *
75	0,773 *	-0,489	-0,514 *	0,972 *	-0,577 *	-0,625 *
150	0,930 *	-0,615 *	-0,666 *	0,973 *	-0,558 *	-0,604 *
300	0,945 *	-0,707 *	-0,727 *	0,994 *	-0,587 *	-0,623 *
600	0,974 *	-0,535 *	-0,582 *	0,988 *	-0,584 *	-0,636 *

\* – istotne statystycznie ( $P \leq 0,05$ ); statistical significant ( $P \leq 0.05$ ), S – rozpuszczalność w wodzie; water solubility, Log K<sub>oc</sub> – współczynnik podziału węgiel organiczny – woda; organic carbon-water partitioning coefficient, Log K<sub>ow</sub> – współczynnik podziału oktanol – woda; octanol water partitioning coefficient

Rozpuszczalność związków organicznych w wodzie istotnie może wpływać na pobieranie ich przez rośliny [9, 34, 35]. Zanieczyszczenia bardziej rozpuszczalne w wodzie są pobierane przez korzenie i mogą być łatwiej transportowane do górnych części roślin [9, 34], stąd też należy tłumaczyć obserwowane w niniejszych badaniach dodatnie zależności pomiędzy S a współczynnikiem BCF (Tab. 6). Z kolei log K<sub>oc</sub> i K<sub>ow</sub> wskazuje na zdolności sorpcyjne związków (pośrednio również powinowactwo związku do materii organicznej) [19, 29], ograniczających przemieszczanie się związku w środowisku [23] jak również ograniczające jego biodostępność dla roślin [9] stąd też obserwowane zależności mają charakter ujemny (Tab. 6).

## WNIOSKI

Wprowadzenie osadów ściekowych do gleby przyczyniło się do wzrostu zawartości WWA w uprawianych na niej roślinach. Wskazuje na to wyższa zawartość WWA o niskiej masie cząsteczkowej w roślinach w doświadczeniu z osadami, aniżeli w roślinach uprawianych na glebie kontrolnej. Ponadto w roślinach z poletek użyźnianych osadami stwierdzono obecność WWA o wysokiej masie cząsteczkowej, których nie notowano w roślinach poletek kontrolnych. Oznaczona jednakże zawartość 5 i 6-pierścieniowych WWA w roślinach uprawianych na glebach użyźnianych osadami ściekowymi kształtowała się na stosunkowo niskim poziomie. Odnosząc oznaczone zawartości WWA w roślinach do norm określających dopuszczalne stężenia badanych związków w produktach żywnościowych [28] należy zaznaczyć, że obecny w roślinach poziom tych zanieczyszczeń nie stwarza zagrożenia dla zdrowia człowieka. Obniżanie się współczynnika biokoncentracji wraz ze wzrostem dawki osadu może wskazywać na ograniczenie biodostępności WWA dla roślin w wyniku obecności materii organicznej pochodzącej z osadu.

## PODZIĘKOWANIA

Praca wykonana w ramach projektu badawczego KBN Nr 3 P06S 042 25.  
P. Oleszczuk pragnie również podziękować Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej za udzielenie Stypendium Krajowego dla Młodych Naukowców.

## LITERATURA

- [1] Bakker M.I., B. Casado, J.W. Koerselman, J. Tolls, C. Kollöffel: *Polycyclic aromatic hydrocarbons in soil and plant samples from the vicinity of an oil refinery*, *Sci. Total Environ.*, **263**, 91–100 (2000).
- [2] Baran S., E.J. Bielińska, P. Oleszczuk: *Enzymatic activity in an airfield soil polluted with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH)*, *Geoderma*, **118**, 221–232 (2004).
- [3] Baran S., P. Oleszczuk: *Chromatographic determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil, sewage sludge and sewage sludge-amended soil*, *Pol. J. Environ. Stud.*, **11**, 609–615 (2002).
- [4] Baran S., P. Oleszczuk: *Changes in the content of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in light soil fertilised with sewage sludge*, *J. Environ. Sci. Health A*, **38**, 793–805 (2003).
- [5] Baran S., P. Oleszczuk: *The concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludge in relation to the amount and origin of purified sewage*, *Pol. J. Environ. Stud.*, **12**, 523–529 (2003).
- [6] Baran S., P. Oleszczuk, T. Milczarek: *Zanieczyszczenie roślin (*Salix viminalis*) przez wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) na obszarze o umiarkowanej antropopresji*, *Acta Agrophys.*, **73**, 7–16 (2002).
- [7] Bellin C.A., G.A. O'Connor, Y. Jin: *Sorption and degradation of pentachlorophenol in sludge-amended soils*, *J. Environ. Qual.*, **19**, 603–608 (1990).
- [8] Camargo M.C.R., M.C.F. Toledo: *Polycyclic aromatic hydrocarbons in Brazilian vegetables fruits*, *Food Control*, **14**, 49–53 (2003).
- [9] Chiou C. T., G. Sheng, M. Manes: *A partition-limited model for the plant uptake of organic contaminants from soil and water*, *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 1437–1444 (2001).
- [10] Edwards N.T.: *Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH's) in the terrestrial environment, a review*, *J. Environ. Qual.*, **12**, 427–441 (1983).
- [11] European Union Draft Directive on Sewage Sludge, Brussels, 27/04/2000, 1–20.
- [12] Fismes J., C. Perrin-Ganier, P. Empereur-Bissonnet, J.L. Morel: *Soil-to-Root transfer and translocation of polycyclic aromatic hydrocarbons by vegetables grown on industrial contaminated soils*, *J. Environ. Qual.*, **31**, 1649–1656 (2002).
- [13] Goodin J.D., M.D. Webber: *Persistence and fate of anthracene and benzo(a)pyrene in municipal sludge treated soil*, *J. Environ. Qual.*, **24**, 271–278 (1995).
- [14] Grñ C., F. Laturus, G.K. Mortensen, H. Egsgaard, L. Samsoe-Petersen, P. Ambus, E.S. Jensen: *Plant uptake of LAS and DEHP from sludge-amended soil*, *ACS Symp., Persistent, Bioaccumulative and Toxic Chemicals. I Fate and Exposure*, American Chemical Society 2001.
- [15] Harms H.H.: *Bioaccumulation and metabolic fate of sewage sludge derived organic xenobiotics in plants*, *Sci. Total Environ.*, **185**, 83–92 (1996).
- [16] Jiries A., H. Hussain, J. Lintelmann: *Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in wastewater, sediments, sludge and plants in Karak province, Jordan*, *Water Air Soil Poll.*, **121**, 217–228 (2000).
- [17] Keymeulen R., H. van Langenhove, N. Schamp: *Determination of monocyclic aromatic hydrocarbons in plant cuticles by gas chromatography-mass spectrometry*, *J. Chromatogr.*, **541**, 83–88 (1991).
- [18] Kipoulou A.M., E. Manoli, C. Samara: *Bioconcentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetables grown in an industrial area*, *Environ. Pollut.*, **106**, 369–380 (1999).
- [19] Krauss M., W. Wilcke: *Predicting soil-water partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls by desorption with methanol-water mixtures at different temperatures*, *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 2319–2325 (2001).
- [20] Larsson B., G. Sahlberg: *Polycyclic aromatic hydrocarbons in Lettuce. Influence of a highway and an aluminum smelter*, 6<sup>th</sup> Intern. Symp., Polynuclear aromatic hydrocarbons – Physical and Biological

- Chemistry, Columbus 1981
- [21] Leister D.L., J.E. Baker: *Atmospheric deposition of organic contaminants to the Chesapeake Bay*, Atmos. Environ., **28**, 1499–1520 (1994).
- [22] Lawrence J.F., D.F. Weber: *Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in Canadian samples of processed vegetable and dairy products by liquid chromatography with fluorescence detection*, J. Agric. Food Chem., **32**, 194–197 (1985).
- [23] Maliszewska-Kordybach B.: *Trwałość wielopierścieniowych węglowodorów w glebach*, IUNG, Puławy 1995.
- [24] Meharg A.A., J. Wright, H. Dyke, D. Osborn: *Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) dispersion and deposition to vegetation and soil following a large scale chemical fire*, Environ. Pollut., **99**, 29–36 (1998).
- [25] O'Connor G.A., D. Kiehl, G.A. Eiceman, J.A. Ryan: *Plant uptake of sludge-borne PCBs*, J. Environ. Qual., **19**, 113–118 (1989).
- [26] O'Connor G.A., J.R. Lujan, Y. Jin: *Adsorption, degradation and plant availability of 2, 4-dinitrophenol in sludge-amended calcareous soils*, J. Environ. Qual., **19**, 587–593 (1990).
- [27] Oleszczuk P., S. Baran: *Optimization of ultrasonic extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from sewage sludge samples*, Chem. Anal. (Warsaw), **48**, 211–221 (2003).
- [28] Oleszczuk P.: *Zanieczyszczenie żywności przez wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne*, Archiwum Ochrony Środowiska, **28**, 107–118 (2002).
- [29] Perminova I.V., N.Y. Grechishcheva, V.S. Petrosyan: *Relationships between structure and binding affinity of humic substances for polycyclic aromatic hydrocarbons: relevance of molecular descriptors*, Environ. Sci. Tech., **33**, 3781–3787 (1999).
- [30] Shabad L.M., Y.L. Cohan: *The contents of benzo(a)pyrene in some crops*, Arch. Geschwulstforsch., **40**, 237–248 (1972).
- [31] Shiraiishi Y., E. Takabatake: *Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in foods. 3. 3, 4-benzopyrene in vegetables*, Shokuhin Eiseigaku Zasshi, **15**, 4125–4133 (1974).
- [32] Simonich S.L., R.A. Hites: *Importance of vegetation in removing polycyclic aromatic hydrocarbons from the atmosphere*, Nature London, **370**, 49–51 (1994).
- [33] Simonich S.L., R.A. Hites: *Organic pollutant accumulation in vegetation*, Environ. Sci. Tech., **29**, 2905–2914 (1995).
- [34] Smith K.E.C., K.C. Jones: *Particles and vegetation: implications for the transfer of particle-bound organic contaminants to vegetation*, Sci. Total Environ., **246**, 207–236 (2000).
- [35] Sims R.C., M.R. Overcash: *Fate of polynuclear aromatic compounds (PNAs) in soil-plant systems*, Resid. Rev., **88**, 1–66 (1983).
- [36] Smreczak B.: *Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) w układach gleba-roślina wyższa*, Roczn. Glebozn., **3/4**, 37–47 (1997).
- [37] Tao S., Cui Y.H., Li B.G., Cao J., Liu W.X., Schmitt G., Wang X.J., Shen W.R., Quing B.P., R. Sun: *Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in agricultural soil and vegetables from Tianjin*, Sci. Total Environ., **320**, 11–24, 2004.
- [38] Voutsas D., C. Samara: *Dietary intake of trace elements and polycyclic aromatic hydrocarbons via vegetables grown in an industrial Greek area*, Sci. Total Environ., **218**, 203–216 (1998).
- [39] Webber M.D., J.D. Goodin: *Persistence and fate of anthracene and benzo(a)pyrene in municipal sludge treated soil*, J. Environ. Qual., **24**, 271–278 (1995).
- [40] Wild S.R., K.C. Jones: *Polynuclear aromatic hydrocarbons uptake by carrots grown in sludge amended soil*, J. Environ. Qual., **21**, 217–225 (1992).
- [41] Wild S.R., K.C. Jones: *The significance of polynuclear aromatic hydrocarbons applied to agricultural soils in sewage sludges in the U.K.*, Waste Manage. Res., **12**, 49–59 (1994).
- [42] Wild S.R., K.C. Jones: *Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: A preliminary source inventory and budget*, Environ. Pollut., **88**, 91–108 (1995).
- [43] Wild S.R., K.C. Jones: *Polynuclear aromatic hydrocarbons uptake by carrots grown in sludge amended soil*, J. Environ. Qual., **21**, 217–225 (1992).

Wpłynęło: 22 lipca 2003, zaakceptowano do druku: 20 kwietnia 2004.