

Rola materii organicznej w procesach akumulacji trwałych zanieczyszczeń organicznych (TZO) w glebach

*Aleksandra Ukalska-Jaruga, Bożena Smreczak, Agnieszka Klimkowicz-Pawlas,
Barbara Maliszewska-Kordybach*

Instytut Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa – Państwowy Instytut Badawczy w Puławach
ul. Czartoryskich 8, 24-100 Puławy, Polska

Abstrakt. Materia organiczna (MO) stanowi główny składnik gleb, który wpływa na procesy związane z przemianami trwałych zanieczyszczeń organicznych (TZO). Przebieg tych procesów zależy od czynników glebowych i klimatycznych oraz właściwości związków. Podział zanieczyszczeń pomiędzy fazę stałą i ciekłą gleb, sorpcja/desorpcja, sekwestracja, starzenie się zanieczyszczeń oraz tworzenie się pozostałości związanej powodują, że związki o właściwościach hydrofobowych są zatrzymywane w glebach. Celem pracy było przedstawienie obecnego stanu wiedzy na temat udziału materii organicznej w akumulacji trwałych zanieczyszczeń organicznych w glebach. Praca zawiera wybrane definicje i podziały materii organicznej z uwzględnieniem źródeł pochodzenia materiału organicznego oraz opis procesów, które zachodzą w układzie MO-TZO. W szerszym zakresie przedstawiono rolę, jaką w akumulacji zanieczyszczeń organicznych pełni próchnica, rozpuszczalna materia organiczna i frakcja czarnego węgla. W opracowaniu zostały również poruszone problemy skutków środowiskowych wynikających z nagromadzenia się w glebach trwałych zanieczyszczeń organicznych.

słowa kluczowe: glebowa materia organiczna, trwałe zanieczyszczenia organiczne, akumulacja, biodostępność

WSTĘP

Jednym z najważniejszych zagadnień w polityce Unii Europejskiej jest ochrona gleb, dlatego zobowiązanie do tego typu działań zostało przedstawione m.in. w Rezolucji Parlamentu Europejskiego (2007). W dokumencie tym podkreśla się potrzebę objęcia szczególną ochroną

Autor do kontaktu:

Aleksandra Ukalska-Jaruga
e-mail: aukalska@iung.pulawy.pl
tel. 84 81 4786 915

*Praca wpłynęła do redakcji 27 marca 2015 r.
Praca została zatwierdzona do druku 14 maja 2015 r.*

gleb użytkowanych rolniczo, dlatego zagadnienia te zostały włączone w zakres Wspólnej Polityki Rolnej (WPR) i Programu Rozwoju Obszarów Wiejskich (PROW). Rezolucja Parlamentu Europejskiego (2007) wśród głównych zagrożeń dla wielofunkcyjności gleb wymienia zanieczyszczenie, ponieważ nadmierna koncentracja związków szkodliwych w glebach stanowi bezpośrednie ryzyko wystąpienia wielu niekorzystnych zjawisk, np. utraty różnorodności biologicznej czy nadmiernej akumulacji zanieczyszczeń w tkankach roślin i zwierząt.

W glebach bardzo ważną grupę szkodliwych związków stanowią tzw. trwałe zanieczyszczenia organiczne (TZO), do których zalicza się m.in. chloroorganiczne pestycydy (COP), polichlorowane bifenyle (PCB), polichlorowane dibenzodioksyny (PCDD), polichlorowane dibenzofurany (PCDF) czy wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA). Związki te różnią się między sobą budową cząsteczek i właściwościami fizykochemicznymi, ale też wykazują wiele wspólnych cech (Schulten, Leinweber, 2000). Większość z nich może akumulować się w tkance tłuszczowej organizmów żywych oraz wywoływać poważne skutki zdrowotne dla człowieka, ze względu na silne właściwości toksyczne, kancerogenne, mutagenne i teratogenne (Maliszewska-Kordybach, Smreczak, 2000; Klimkowicz-Pawlas, 2013). TZO są słabo rozpuszczalne w wodzie i wchodzą w reakcje z hydrofobowymi składnikami materii organicznej (MO), dlatego wysokie stężenia tych związków są spotykane w glebach nawet dziesiątki lat od ich zastosowania lub emisji (Maliszewska-Kordybach i in., 2009; Smreczak i in., 2013).

W naszym kraju tylko niewielki procent obszarów rolniczych jest narażony na bezpośrednie oddziaływanie przemysłu (Maliszewska-Kordybach i in., 2009; Maliszewska-Kordybach i in., 2010; Terelak i in., 2008), jednak transport zanieczyszczeń z masami powietrza na duże odległości powoduje, że związki szkodliwe są deponowane w

Opracowanie zostało częściowo wykonane w ramach realizacji grantu NCN nr UMO-2011/03/B/ST10/05015 i zadania 1.2 w programie wieloletnim IUNG-PIB

rejonach nawet bardzo odległych od źródeł ich emisji (Maliszewska-Kordybach i in., 2009; Maliszewska-Kordybach i in., 2010). Niektóre zanieczyszczenia organiczne, jak np. chloroorganiczne pestycydy czy WWA, dostają się do gleb również w wyniku działalności rolniczej wraz z kompostami, nawozami organicznymi, osadami ściekowymi i środkami ochrony roślin (Maliszewska-Kordybach i in., 2009; Oleszczuk, 2007b).

Rola materii organicznej w prawidłowym funkcjonowaniu gleb, w tym szczególnie użytkowanych rolniczo, jest powszechnie znana, a potrzeba ochrony jej zasobów została podkreślona w strategii tematycznej w dziedzinie ochrony gleby (Komunikat komisji COM(2006)231, 2006). MO wpływa na funkcję produkcyjną gleb, poprzez oddziaływanie na ich właściwości fizyczne, chemiczne i biologiczne, oraz na funkcję siedliskową. Jest ona bowiem źródłem składników pokarmowych dla roślin i łatwo dostępnego węgla dla wielu grup drobnoustrojów oraz pełni funkcję retencyjną. Bierze udział w sorpcji wody, kationów, anionów i zanieczyszczeń organicznych (Allen-King i in., 2002). Celem opracowania jest przedstawienie zagadnień dotyczących udziału materii organicznej w akumulacji trwałych zanieczyszczeń organicznych w glebach z uwzględnieniem roli, jaką w tych procesach odgrywają poszczególne frakcje MO.

MATERIA ORGANICZNA GLEB

Materia organiczna stanowi jeden z najważniejszych składników fazy stałej gleb (Gonet i in., 2015) i od wielu dziesięcioleci pozostaje w kręgu zainteresowań naukowców związanych z agronomią, gleboznawstwem i ekologią. MO nie jest substancją jednorodną, ale mieszaniną, która powstaje ze zróżnicowanego materiału organicznego, w określonych warunkach klimatycznych (Gonet, 2007; Gonet i in., 2015; Pastuszko, 2007). Warunki te decydują o intensywności procesów mineralizacji i humifikacji warunkujących przemianę substancji organicznych. Struktura związków organicznych, ich budowa chemiczna oraz wzajemne proporcje pomiędzy odpowiednimi frakcjami MO ulegają zmianom w czasie (Bednarek i in., 2005; Sweetman i in., 2005). Niejednorodna budowa i skład glebowej materii organicznej powodują, że wykazuje ona silne właściwości sorpcyjne zarówno w stosunku do związków hydrofilowych, jak i związków hydrofobowych, do których zalicza się większość TZO (Ehlers, Loibner, 2006; Oleszczuk, 2007a, 2007b). Według powszechnie przyjętych teorii podstawę struktury MO stanowią pierścienie aromatyczne połączone mostkami O-, N=, =NH, $-[CH_2]_n-$, -S-, zawierające różne grupy funkcyjne (m.in. -COOH, -OH, =C=O). Grupy te mogą występować przy pierścieniach aromatycznych oraz łańcuchach alifatycznych (Oleszczuk, 2007a; Pastuszko, 2007). Badania nad rozpoznaniem składu MO umożliwiły wydzielenie różnych frakcji. W tym celu stosuje się odpowiednie procedury chemiczne, np. ekstrakcję

zimną i gorącą wodą do oznaczeń rozpuszczalnego węgla organicznego, rozpuszczanie w nieorganicznych kwasach i zasadach do analizy zawartości frakcji kwasów huminowych, kwasów fulwowych i humin czy odpowiednie rozpuszczalniki organiczne do wydzielenia np. frakcji bitumin (Baldock, Nelson, 2000; Ilnicki, 2002).

Wśród licznych określeń składu materii organicznej gleb wymieniane są odpowiednio zdefiniowane komponenty pochodzenia biologicznego (Baldock, Nelson, 2000; Bednarek i in., 2005; Gonet i in., 2015.). Gonet i in. (2015) podają, że materia ogranicza gleb składa się z biomasy, resztek organicznych i próchnicy. Do próchnicy zaliczają swoiste substancje próchniczne: kwasy huminowe, kwasy fulwowe i huminy oraz próchniczne substancje nieswoiste, w tym węglowodany, białka, węglowodory, enzymy i inne. W glebach torfowych ważną grupę substancji nieswoistych stanowią bituminy, które są mieszaniną lipidów, ketonów, alkanów, wosków i wyższych alkoholi oraz związków węglodorowych (Ilnicki, 2002).

Definicja glebowej materii organicznej (ang. *soil organic matter SOM*) przedstawiona przez Baldock i Nelson (2000) obejmuje wszystkie zasoby węgla organicznego w glebach (z wyjątkiem nadziemnych części roślin), zarówno organizmy żywe (m.in. mikroorganizmy, korzenie roślin), jak i szczątki biologiczne znajdujące się w różnych stadiach rozkładu. Do MO zalicza się także materiał zmieniony lub nie zmieniony przez procesy termiczne (np. spalanie i pirolizę) oraz materiał organiczny zdeponowany nie tylko w poziomie próchnicznym, ale na różnych głębokościach w profilu glebowym. Baldock i Nelson (2000) wydzielają dwa główne komponenty MO: biomasę (żywe części roślin, bakterie, grzyby) i pozostałości organiczne, w tym cząsteczkową materię organiczną (ang. *particulate organic matter – POM*), rozpuszczalną materię organiczną (ang. *dissolved organic matter – DOM*), próchnicę (ang. *humus*) oraz obojętną materię organiczną (ang. *inert organic matter*). Do cząsteczkowej materii organicznej zaliczane są różne frakcje, np. ściółka, fragmenty materii organicznej (ang. *macromolecular matter*) o średnicy cząstek ponad 20 μm , jednak nie więcej niż 50 μm , oraz tzw. frakcja lekka, którą można oddzielić od frakcji mineralnej w wyniku flotacji (Baldock, Nelson, 2000). Rozpuszczalna materia organiczna (RMO) obejmuje proste związki organiczne obecne w roztworze glebowym, których cząsteczki zgodnie z przyjętą definicją są mniejsze od 0,45 μm , natomiast w skład próchnicy wchodzi organiczne substancje niehumusowe (białka, cukry, tłuszcze i inne) i substancje humusowe (kwasy huminowe, kwasy fulwowe i huminy). Obojętną materię organiczną tworzą silnie zwęglone substancje organiczne składające się głównie z komponentów aromatycznych, takie jak kerogen, węgiel drzewny, sadza, grafit, pył węglowy i inne (Baldock, Nelson, 2000).

W literaturze naukowej można znaleźć wiele różnych podziałów MO, m.in. ze względu na jej budowę, właściwości fizykochemiczne, pochodzenie czy trwałość

w glebie. W badaniach poświęconych procesom sorpcji i desorpcji TZO, materię ograniczającą dzieli się na frakcje wykazujące podobieństwo do polimerów o określonych właściwościach (Ehlers, Loibner, 2006; Frankki, 2006; Zhang i in., 2011). Kwasy huminowe, kwasy fulwowe i rozpuszczalna materia organiczna zaliczane są do frakcji wykazującej budowę plastyczną, w literaturze określanej jako frakcja o właściwościach gumy (ang. *soft rubbery*), natomiast kerogen, sadzę, węgiel i część frakcji humin stanowią frakcja o dużej kondensacji pierścieni benzenowych i właściwościach szkła (ang. *hard glassy*) (Allen-King i in., 2002; Ehlers, Loibner, 2006; Oleszczuk, 2007a). Wander (2004) wyróżnia w glebach naturalną materię ograniczającą, powstającą w wyniku mikrobiologicznych procesów rozkładu i syntezy różnych związków organicznych, oraz materię organiczną pochodzenia antropogenicznego, np. sadza i pył węglowy, która dostaje się do gleby w wyniku emisji przemysłowych. Allen-King i in. (2002) uważają, że współczesne gleby, podobnie jak osady denne, zawierają dwa rodzaje materiału organicznego: autochtoniczny powstający w danym miejscu, w określonych warunkach z określonego materiału wyjściowego oraz allochtoniczny, wytworzony poza miejscem, w którym został zdeponowany. Materiał allochtoniczny może pochodzić np. z warstw powierzchniowych innych gleb oraz z depozycji produktów spalania paliw stałych i płynnych.

UDZIAŁ MATERII ORGANICZNEJ GLEB W AKUMULACJI TZO

Związki pomiędzy zawartością materii organicznej a stopniem zanieczyszczenia gleb TZO były wskazywane w publikacjach naukowych m.in. Maliszewskiej-Kordybach i in. (2010), Zhanga i in. (2011) oraz Nama i in. (2008). Nam i in. (2008) obserwowali dodatnią korelację pomiędzy zawartością węgla organicznego w glebach a stężeniem HCB i związków z grupy PCB. Zhang i in. (2011) stwierdzili podobne zależności dla DDT i HCH (z wyjątkiem α HCH), natomiast Maliszewska-Kordybach i in. (2010) wykazały istotny związek ($r > 0,89$) pomiędzy zawartością materii organicznej a poziomem zanieczyszczenia WWA gleb użytkowanych rolniczo w wybranych regionach Polski. Smreczak (2011) badała wpływ MO na pozostałości zanieczyszczeń chloroorganicznych w glebach ornym. Statystycznie istotny wpływ materii organicznej zaznaczał się tylko w przypadku niektórych regionów, natomiast takiej zależności nie wykazano w skali kraju.

Przemiany, którym ulegają TZO, zachodzą głównie w poziomie próchnicznym gleb. Intensywność i przebieg tych procesów zależy od wielu czynników m.in. właściwości związków, właściwości gleb, w tym materii organicznej oraz klimatu. Procesy takie jak: podział, sorpcja/desorpcja, sekwestracja, starzenie się zanieczyszczeń oraz tworzenie się pozostałości związanej powodują, że TZO są zatrzymywane w glebach. Natomiast utlenianie, fotodegradacja,

wymywanie w głąb profilu glebowego, pobieranie przez rośliny czy rozkład mikrobiologiczny przyczyniają się do obniżania zawartości zanieczyszczeń organicznych (Maliszewska-Kordybach i in., 2010). W glebach procesy te zachodzą jednocześnie, ale w przypadku związków o właściwościach hydrofobowych jak TZO przeważają procesy prowadzące do ich akumulacji. W wyniku oddziaływania sił fizycznych, reakcji chemicznych lub/i biochemicznych interakcji między cząsteczkami zanieczyszczeń a komponentami gleby, głównie materii organicznej (Pastuszko, 2007; Richnow i in., 1999), powstają kompleksy o różnej sile i trwałości wiązania (Ehlers i Loibner, 2006; Karavanova, 2013; Pignatello, Xing, 1995).

Akumulacja TZO w glebach jest wynikiem skomplikowanych procesów, takich jak podział, sorpcja oraz dyfuzja (Ehlers, Loibner, 2006), które zachodzą na granicy nie mieszących się faz: ciekłej, stałej i gazowej (Pignatello, 1998). Fazę ciekłą stanowi roztwór glebowy, fazę stałą – materia organiczna i frakcja mineralna, a fazę gazową – powietrze glebowe. W przypadku zanieczyszczeń organicznych najważniejszą rolę w tych procesach odgrywiają roztwór glebowy i materia organiczna.

Podział (ang. *partitioning*) TZO w glebach zachodzi np. pomiędzy roztworem glebowym, w którym rozpuszczone są zanieczyszczenia, a materią organiczną. Zanieczyszczenia organiczne wykazują silne powinowactwo do niepolarnych frakcji MO charakteryzujących się wysokim stosunkiem węgla do tlenu (Cornelissen i in., 2004; Song i in., 2002). Wynikiem podziału jest sorpcja, czyli proces wiązania związków chemicznych z fazą stałą. Wiązanie TZO może następować wewnątrz trójwymiarowych struktur materii organicznej (adsorpcja) lub/i na powierzchni różnych komponentów MO w wyniku procesów fizycznych (adsorpcja fizyczna) i chemicznych (adsorpcja chemiczna). Adsorpcja fizyczna zanieczyszczeń uwarunkowana jest oddziaływaniami niespecyficznymi typu np. sił van der Waalsa, sił dyspersyjnych, oddziaływań dipolowych czy elektrostatycznych (Oleszczuk, 2007a, 2007b). Przebieg tego procesu ograniczony jest głównie szybkością dyfuzji zanieczyszczeń w glebie (Alexander, 2000; Ehlers, Loibner, 2006). Adsorpcja chemiczna polega na trwałym łączeniu się cząsteczek zanieczyszczeń z frakcją stałą za pomocą wiązań kowalencyjnych (Ehlers, Loibner, 2006; Pignatello, Xing, 1995). Zakres i szybkość wiązania TZO kontrolowane są w istotnym zakresie przez stosunki wilgotnościowe (Zsolnay, 2003). W glebach o niskiej wilgotności obserwuje się wzrost sorpcji zanieczyszczeń przez materię organiczną i koloidy glebowe, natomiast zwiększenie uwilgotnienia powoduje zmniejszanie sorpcji w wyniku oddziaływań MO z cząsteczkami wody (Maliszewska-Kordybach, 1993). W miarę upływu czasu TZO są coraz silniej wiązane przez materię organiczną w glebach (Ehlers, Loibner, 2006; Maliszewska-Kordybach i in., 2010; Oleszczuk, 2007a; Pignatello, 2012), a proces ten określany jest jako starzenie się zanieczyszczeń (ang.

aging). TZO silnie związane z frakcją organiczną są mało podatne na procesy rozkładu mikrobiologicznego oraz uwalnianie (Bogan, Sullivan, 2003; Schaumann, 2006b; Zhang i in., 2011).

Obok sorpcji w glebach zachodzi również proces desorpcji. Desorpcja powoduje uwalnianie się zanieczyszczeń ze struktur materii organicznej do roztworu glebowego, a tym samym zwiększanie się ich dostępności dla organizmów żywych (Smreczak i in., 2013), oraz możliwość wiązania TZO przez inne frakcje MO wykazujące silniejsze właściwości sorpcyjne (Flores-Cespedes i in., 2006). Pignatello (1998) stwierdził, że substancje humusowe charakteryzują się słabymi siłami oddziaływania z cząsteczkami TZO, co powoduje szybką sorpcję i desorpcję zanieczyszczeń. Frakcja czarnego węgla ze względu na porowatą budowę i dużą aromatyczność cząstek bardzo silnie wiąże zanieczyszczenia, a desorpcja z tych struktur zachodzi bardzo wolno (Lu, Pignatello, 2002; Ni i in., 2008; Xing, Pignatello, 1997).

Dyfuzja powoduje rozprzestrzenianie się zanieczyszczeń zarówno w roztworze glebowym, jak i wewnątrz struktur materii organicznej. Ehlers i Loibner (2006) wyodrębniają kilka rodzajów dyfuzji, którym ulegają cząsteczki TZO w glebach: dyfuzję wewnątrz struktur MO, dyfuzję wewnątrz warstw o różnej budowie i strukturze, dyfuzję wewnątrz cząstek mineralnych i wewnątrz porów, tzw. okluzję (Ehlers, Loibner, 2006). Bardzo ważnym czynnikiem, który wpływa na akumulację TZO w glebach, jest budowa przestrzenna glebowej materii organicznej, uwarunkowana występowaniem porów o różnej średnicy i strukturze. Obecność dużej ilości porów o najmniejszej średnicy (nanoporów) powoduje znaczne ograniczenie procesów dyfuzji oraz wzrost trwałości zanieczyszczeń w glebach (Alexander, 2000; Ehlers, Loibner, 2006).

Do opisu zdolności wiązania oraz uwalniania zanieczyszczeń organicznych w glebie wykorzystuje się współczynniki podziału między glebową materią organiczną a roztworem glebowym – np. współczynnik adsorpcji K_{oc} (Frankki, 2006; Zhang i in., 2011). W praktyce współczynniki K_{oc} wyznaczane są na podstawie – wysoce z nimi skorelowanych – współczynników podziału n-oktanol/woda (K_{ow}). Zanieczyszczenia o dużej wartości współczynnika K_{oc} wykazują wyraźną tendencję do sorpcji przez glebową materię organiczną i ograniczoną zdolność desorpcji. Procesy sorpcji i desorpcji TZO w glebie najczęściej opisuje się za pomocą trzech modeli matematycznych: model liniowy, model Langmuira i model Freundlicha (Limousin i in., 2007; Lu, Pignatello, 2002; Luthy i in., 1997). Najprostszym modelem jest model liniowy, w którym zakłada się, że MO wykazuje właściwości podobne do polimerów o nieograniczonej ilości miejsc aktywnych i jednakowej sile sorpcyjnej (Alexander, 2000; Limousin i in., 2007). Model Langmuira opisuje natomiast przypadek wiązania zanieczyszczeń przez tę część materii organicznej, która posiada ograniczoną ilość miejsc sorpcyjnych, ale o takich

samych właściwościach (Limousin i in., 2007; Ni i in., 2008). Nieliniowy charakter procesów uwzględnia równanie Freundlicha (Pignatello, Xing, 1995). Model ten zakłada, że MO posiada miejsca sorpcji zanieczyszczeń różnicowane pod względem ilości i jakości (Frankki, 2006; Limousin i in., 2007; Pignatello, Xing, 1995).

Ważnym zagadnieniem związanym z procesami akumulacji TZO w glebach i udziałem w nich glebowej materii organicznej jest tworzenie się tzw. pozostałości związanej (ang. *bound residue*), które polega na wbudowaniu zanieczyszczeń w struktury MO. W przypadku TZO za pozostałość związaną uważa się tę część związków, których nie można wyekstrahować za pomocą powszechnie stosowanych metod chemicznych (Richnow i in., 1999). Głównymi czynnikami decydującymi o tworzeniu się pozostałości związanej w glebach są: właściwości związku, właściwości materii organicznej, przebieg procesów transformacji mikrobiologicznej oraz obecność enzymów, tlenu, związków żelaza i manganu.

Materia organiczna gleb jest najważniejszym, ale nie jedynym składnikiem gleby, który wpływa na losy trwałych zanieczyszczeń organicznych i ich akumulację. Oprócz substancji organicznej w procesach tych ważną rolę pełni także frakcja mineralna (m.in. minerały ilaste oraz tlenki żelaza) – szczególnie w przypadku, gdy zawartość węgla organicznego wynosi ponad 0,1% (Allen-King i in., 2002; Ehlers, Loibner, 2006).

UDZIAŁ WYBRANYCH FRAKCJI MATERII ORGANICZNEJ W AKUMULACJI TZO W GLEBACH

Zakres akumulacji TZO w glebach w dużej mierze zależy od składu jakościowego glebowej materii organicznej, ponieważ poszczególne frakcje MO z różną siłą oddziałują z zanieczyszczeniami organicznymi. W literaturze naukowej najwięcej uwagi poświęca się roli, jaką w procesach akumulacji TZO odgrywa próchnica, próchniczne substancje nieswoiste, rozpuszczalna materia organiczna i frakcja czarnego węgla.

Próchnica (humus) ma największy udział (>85%) w ogólnej zawartości MO w glebach użytkowanych rolniczo, obok mikroorganizmów i żywych korzeni roślin (odpowiednio 5% i 10%) (Allen-King i in., 2002). Istotne znaczenie dla oddziaływań z TZO ma fakt, że w każdej glebie próchnica powstaje z innego materiału organicznego, pod wpływem odmiennych warunków środowiskowych (Allen-King i in., 2002; Gonet, 2007; Marriott, Wander, 2006), co wpływa na różnorodność jej budowy, właściwości i trwałość w środowisku glebowym (Allen-King i in., 2002). W skład próchnicy wchodzi substancje humusowe (SH), zbudowane z izocyklicznych i heterocyklicznych pierścieni połączonych mostkami: tlenowymi, metyloctenowymi, pirolowymi, pirydynowymi i siarczowymi. Ponadto, aromatyczne pierścienie zawierają alifatyczne łańcuchy boczne o różnej długości z licznymi

grupami funkcyjnymi, tj. karboksylowymi, fenolowymi, alkoholowymi, które mogą reagować z zanieczyszczeniami (Pastuszko, 2007). Komponenty o zróżnicowanej budowie łączą się w heterocykliczne, polidispersyjne makrocząsteczki o barwie od żółtej przez brunatną do czarnej tworząc w glebie stabilne struktury (Bednarek i in., 2005; Gonet i in., 2015; Pastuszko, 2007; Pignatello, 1998). Najwyższą zawartość węgla i właściwości hydrofobowe wśród SH wykazują huminy (Marriott, Wander, 2006), a następnie kwasy huminowe i kwasy fulwowe. Substancje humusowe w zależności od budowy zawierają miejsca sorpcyjne o różnej sile i mechanizmie oddziaływania z zanieczyszczeniami organicznymi (Huang i in., 2003). Największą zdolnością do zatrzymywania TZO charakteryzują się huminy (Maliszewska-Kordybach i in., 2010; Pignatello, 1998; Sweetman, 2005), które oprócz właściwości hydrofobowych wykazują budowę porowatą i przypominają materiały wchodzące w skład frakcji czarnego węgla (FCW). Właściwości fizyczne i chemiczne humin oraz ich udział w procesach wiązania TZO w glebach nie zostały do tej pory zbadane w szerokim zakresie (Ehlers, Loibner, 2006). Jedną z teorii mówi, że są one nieaktywnymi chemicznie formami kwasów humusowych, których dezaktywacja jest spowodowana zmianą właściwości wywołaną np. suszą lub mrozem (Baldock, Nelson, 2000).

Kwasy huminowe i kwasy fulwowe wykazują budowę amorficzną i właściwości charakterystyczne dla struktur o właściwościach gumy (ang. *soft rubbery*) (Ehlers, Loibner, 2006). Proces podziału związków z grupy TZO pomiędzy fazę wodną a kwasy huminowe i fulwowe jest spontaniczny i szybki oraz wykazuje przebieg liniowy. Kwasy huminowe silniej sorbują TZO w porównaniu do kwasów fulwowych (Maliszewska-Kordybach i in., 2010). Jak wskazuje Pignatello (1998), sorpcja zanieczyszczeń przez te frakcje MO jest procesem odwracalnym, co oznacza, że TZO łatwiej mogą ulegać desorpcji do roztworu glebowego (Pignatello, 1998). Akumulacja zanieczyszczeń przez kwasy huminowe i fulwowe zachodzi również pod wpływem okluzji, tj. fizycznej immobilizacji cząsteczek zanieczyszczeń w przestrzennych strukturach tych kwasów bez tworzenia z nimi wiązań chemicznych (Schaumann, 2006a, 2006b). Ważną rolę w procesach zatrzymywania zanieczyszczeń w glebach pełnią też kompleksy organiczno-mineralne, które tworzą kwasy huminowe i kwasy fulwowe z minerałami ilastymi (Baldock, Nelson, 2000; Schulten, Leinweber, 2000). Reakcje kwasów próchnicowych z frakcją mineralną gleb powodują zmiany budowy substancji amorficznej i jej kondensację, co w konsekwencji wpływa na silniejszą sorpcję TZO (Ehlers, Loibner, 2006).

Spśród związków organicznych wchodzących w skład próchnicy jak dotąd najmniej poznana została rola związków niehumusowych, takich jak np. cukry, lignina, tłuszcze czy woski (Allen-King i in., 2002). Badania z tego zakresu prowadzili m.in. Ding i Rice (2011), którzy oceniali

przebieg procesów sorpcji i desorpcji naftalenu i fenantrenu w glebie mineralnej i torfie, w których pozostawiono lub usunięto frakcję tłuszczów. Wyniki badań wskazywały na silniejszą sorpcję WWA w glebach pozbawionych tłuszczu. Autorzy stwierdzili, że tłuszcze podobnie jak TZO mogą być sorbowane przez różne frakcje MO, co powoduje blokadę miejsc aktywnych i zmniejsza dostęp cząsteczek zanieczyszczeń do wewnętrznych porów.

Badania wpływu rozpuszczalnej materii organicznej na losy zanieczyszczeń organicznych w glebach są zagadnieniem stosunkowo nowym, ponieważ bardzo często w podręcznikach z zakresu gleboznawstwa i rozdziałach poświęconych glebowej materii organicznej frakcja ta nie była wyszczególniana (Zsolnay, 2003). RMO stanowi w glebach niewielką część ogólnej puli węgla organicznego, a jej ilość podlega sezonowym zmianom. Zawartość rozpuszczalnej materii organicznej zależy od wielu czynników środowiskowych, m.in. odczynu gleby, temperatury, wilgotności i aktywności mikroorganizmów, dla których stanowi również źródło węgla (Karavanova, 2013; Kögel-Knabner, Totsche, 1998; Haynes, 2005). RMO jest jednym z najbardziej reaktywnych składników roztworów glebowych (Baldock, Nelson, 2000; Haynes, 2005) i wpływa na procesy podziału i sorpcji zanieczyszczeń w glebach (Kögel-Knabner, Totsche, 1998; Oleszczuk, 2007a). Ze względu na skład RMO, TZO rozpuszczone w roztworze glebowym mogą ulegać szybkiej sorpcji i desorpcji z rozpuszczalnej materii organicznej. Zdaniem Allen-King i in. (2002) RMO przyczynia się do szybszego transportu zanieczyszczeń organicznych, które są słabo rozpuszczalne w wodzie (Haynes, 2005; Sweetman i in., 2005). Mackay i Gschwend (2001) stwierdzili, że obecność RMO powoduje 3–7-krotny wzrost mobilności WWA w glebach zanieczyszczonych tymi związkami. Oleszczuk (2007a) wskazuje, że w skład rozpuszczalnej materii organicznej wchodzi również związki o charakterze surfaktantów, które powodują zwiększenie rozpuszczalności zanieczyszczeń organicznych w roztworze glebowym. Ważnymi czynnikami wpływającymi na oddziaływanie RMO z zanieczyszczeniami organicznymi jest ich skład i pochodzenie. Według Allen-King i in. (2002) rozpuszczalna materia organiczna, która tworzy się w wierzchnich poziomach mineralnych gleb uprawnych, zawiera więcej związków o charakterze hydrofobowym w porównaniu z glebami leśnymi. W powierzchniowej warstwie gleb spotykane są też cząstki RMO o stosunkowo dużej masie atomowej, wpływające w różnym stopniu na sorpcję zanieczyszczeń organicznych (Mackay, Gschwend, 2001; Oleszczuk, 2007a). Zjawisku temu sprzyja niski poziom pH. W takich warunkach molekuly RMO wykazują silniejsze właściwości hydrofobowe i są bardziej skondensowane (Oleszczuk, 2007a). Zabiegi uprawowe i stosowanie np. kompostów czy osadów ściekowych powodują wzrost zawartości RMO i związków, które sorbują i transportują

TZO (Yang i in., 2010). Zsolnay (2003) uważa, że RMO pełni nie tylko ważną rolę w procesie sorpcji zanieczyszczeń i ich transporcie, ale pośrednio wpływa także na ich dostępność w roztworze glebowym. RMO reaguje z mineralną i organiczną frakcją gleby, blokując centra aktywne, które mogłyby być zajmowane przez zanieczyszczenia organiczne. Karavanova (2013) w swoich badaniach dowodzi, że rozpuszczalna materia organiczna może również ograniczać przemieszczanie się TZO w głąb profili glebowych. Materia ta bowiem uczestniczy w tworzeniu połączeń organiczno-mineralnych w poziomach wmycia.

Jedną z frakcji MO, która pełni ważną rolę w procesach akumulacji TZO w glebach, jest tzw. obojętna materia organiczna. Zgodnie z przyjętymi kryteriami zalicza się do niej substancje chemicznie i biologicznie nieaktywne, w tym czarny węgiel (Baldock i Nelson, 2000). Nie ma w literaturze naukowej jednej, precyzyjnej definicji określającej frakcję czarnego węgla (FCW), ponieważ zalicza się do niej np. kerogen, węgiel drzewny, zwęglone części roślin, sadzę, grafit i popiół (Allen-King i in., 2002). Substancje wchodzące w skład FCW powstają w procesie pirolizy i/lub niepełnego spalania biomasy i paliw kopalnych (Cornelissen i in., 2004; Cornelissen i in., 2005; Sander, Pignatello, 2005).

Substancje należące do FCW pochodzą ze źródeł naturalnych i antropogenicznych. Są one praktycznie nierozpuszczalne w wodzie, mają wysoką zawartość węgla w cząsteczkach i sztywne wysokoaromatyczne struktury, niewielką ilość polarnych podstawników i skomplikowaną budowę przestrzenną (Haynes, 2005; Oleszczuk, 2007b). Właściwości FCW zależą od warunków, w jakich powstają te związki (Allen-King i in., 2002; Oleszczuk, 2007a). Struktura molekularna FCW różni się znacząco od innych frakcji MO, ponieważ w jej skład wchodzi ziarniste, krystaliczne komponenty organiczne o porowatej nanocząsteczkowej budowie (Cornelissen i in., 2005; Ehlers, Loibner, 2006; Schulten, Leinweber, 2000). Substancje należące do FCW są mniej polarne w porównaniu do kwasów humusowych, wykazując bardziej aromatyczny charakter oraz znacznie większą powierzchnię właściwą (Pignatello, 1998; Sander, Pignatello, 2005). Cornelissen i in. (2004) dowodzą, że oddziaływania zanieczyszczeń organicznych z FCW są od 10 do 100-krotnie silniejsze w porównaniu do substancji humusowych. Wander (2004) podaje, że frakcja ta wykazuje cechy szklitych polimerów, co powoduje, że sorpcja TZO zachodzi bardzo szybko, natomiast desorpcja bardzo wolno i może trwać od kilku do kilkudziesięciu lat. Na przebieg procesów sorpcji/desorpcji TZO wpływa również skomplikowana budowa przestrzenna i duża porowatość FCW. Budowa FCW umożliwia nie tylko sorpcję np. WWA czy PCB na powierzchni (Pignatello, 1998; Sander, Pignatello, 2005), ale także wnikanie cząsteczek zanieczyszczeń do wnętrza złożonych struktur przestrzennych i porów (Ehlers, Loibner, 2006).

SKUTKI ŚRODOWISKOWE ODDZIAŁYWAŃ POMIĘDZY GLEBOWĄ MATERIAŁ ORGANICZNĄ A TZO

Wysokie zawartości TZO w glebach, przekraczające dopuszczalne limity określone w standardach jakości gleb, bardzo często kojarzone są z wysokim ryzykiem wystąpienia niekorzystnych efektów w stosunku do organizmów żywych oraz potrzebą wykonania zabiegów remediacyjnych. Ważnym zagadnieniem, które wiąże się z procesami zachodzącymi pomiędzy materia organiczną a TZO, jest biodostępność zanieczyszczeń dla organizmów glebowych m.in. mikroorganizmów i roślin (Smreczak i in., 2013). Zdaniem wielu autorów (Baldock, Nelson, 2000; Song i in., 2002; Smreczak i in., 2013) mikroorganizmy i korzenie roślin mogą pobierać tylko te związki, które są rozpuszczone w roztworze glebowym, oraz te, do których mają bezpośredni dostęp. Silna sorpcja zanieczyszczeń przez MO, w tym przez frakcję czarnego węgla, zamykanie cząsteczek zanieczyszczeń wewnątrz struktur materii organicznej, do których nie mogą wniknąć bakterie i z których zanieczyszczenia mają utrudnioną desorpcję i dyfuzję, w bardzo dużym stopniu ogranicza dostępność zanieczyszczeń (Ehlers, Loibner, 2006; Schulten, Leinweber, 2000). Mała dostępność TZO dla organizmów żywych to jednocześnie mniejsze pobranie zanieczyszczeń i mniejsza akumulacja w komórkach i tkankach oraz mniejsze prawdopodobieństwo wystąpienia niekorzystnych efektów, np. hamowania aktywności mikroorganizmów (Smreczak i in., 2013), hamowania wzrostu i rozwoju roślin oraz zanieczyszczenia produktów roślinnych (Maliszewska-Kordybach i in., 2010). Niska zawartość dostępnych TZO w glebach wpływa również na ograniczenie ich transportu i ryzyka zanieczyszczenia wód gruntowych.

Innym efektem ograniczonej biodostępności TZO w glebach jest obserwowane w praktyce wolne tempo biodegradacji tych związków. Materia organiczna wpływa na akumulację TZO, ale równocześnie jest źródłem niezbędnych składników pokarmowych i energii dla organizmów uczestniczących w procesach rozkładu zanieczyszczeń. Zakres tych oddziaływań zależy w dużym zakresie od właściwości TZO. Związki słabiej rozpuszczalne w wodzie są łatwiej i silniej sorbowane przez MO oraz trudniej rozkładane przez mikroorganizmy. Niektóre praktyki rolnicze, np. stosowanie kompostów lub osadów ściekowych, mogą przyczynić się do intensyfikacji lub spowalniania procesów zachodzących pomiędzy MO i zanieczyszczeniami organicznymi (Maliszewska-Kordybach i in., 2010; Zbyt-niewski, Buszewski, 2010). Nawozy organiczne wprowadzane do gleb mogą również stanowić dodatkowe źródło zanieczyszczeń organicznych, gdyż mogą zawierać TZO silnie związane z cząsteczkami materii organicznej, np. woskami pokrywającymi liście. Pignatello (2012) wykazał, że WWA dodane do gleb mogą ulegać znacznie szyb-

szej mineralizacji w obecności łatwo dostępnego węgla organicznego, natomiast Zbytniewski i Buszewski (2010) stwierdzili, że egzogenna materia organiczna (przekompostowany osad ściekowy) wpływa na wzrost mobilności linuronu. Podobne efekty mogą wywoływać np. wydzieliny korzeniowe o właściwościach surfaktantów, które zwiększają rozpuszczalność TZO w roztworze glebowym. Duże znaczenie w aspekcie środowiskowym ma również tworzenie się pozostałości związanej zanieczyszczeń organicznych z komponentami MO. Zdaniem Richnowa i in. (1999) jest to jeden z ważnych procesów, który prowadzi do naturalnego oczyszczania się gleb z zanieczyszczeń organicznych.

Ważnym zagadnieniem, szczególnie w przypadku gleb użytkowanych rolniczo, jest potrzeba ochrony zasobów materii organicznej. Nadmierna mineralizacja związków organicznych powoduje wiele niekorzystnych skutków środowiskowych, w tym ryzyko uwalniania się do roztworu glebowego zanieczyszczeń związanych z materią organiczną. Zagadnienie to nabiera szczególnego znaczenia w przypadku gleb, w których zawartość TZO przekracza standardy jakości, dlatego tereny te powinny zostać w przyszłości poddane bardziej szczegółowej analizie z zakresu oceny ryzyka środowiskowego.

PODSUMOWANIE

Materia organiczna jest zaliczana do najważniejszych składników gleb, które wpływają na procesy akumulacji zanieczyszczeń organicznych i decydują o ich dużej trwałości w środowisku. Obecność MO przyczynia się do zwiększenia ilości TZO w poziomach próchnicznych gleb, ale jednocześnie pełni funkcję ochronną, ponieważ spowalnia transport zanieczyszczeń oraz ogranicza ich biodostępność. Badania dotyczące zależności pomiędzy składem jakościowym materii organicznej gleb a TZO są od wielu dziesięcioleci przedmiotem zaawansowanych prac badawczych w wielu ośrodkach naukowych na świecie, choć wyniki tych badań są często niejednoznaczne. Należy zaznaczyć, że większość eksperymentów poświęconych procesom sorpcji/desorpcji czy starzeniu się zanieczyszczeń w glebach jest prowadzona w kontrolowanych warunkach laboratoryjnych, które nie odzwierciedlają w pełni specyfiki i złożoności warunków naturalnych m.in. wpływu zmian klimatu i przemian MO. Rozkład materii organicznej w glebach powoduje wiele niekorzystnych zmian środowiskowych, ogranicza funkcję retencyjną gleb, w tym sorpcję związków szkodliwych, ale również zwiększa ryzyko przechodzenia zanieczyszczeń organicznych w formy bardziej mobilne i dostępne dla organizmów żywych. Wydaje się więc wysoce uzasadnione podjęcie w przyszłości wielokierunkowych badań dotyczących przemian MO i dostępności TZO szczególnie w glebach zanieczyszczonych tymi związkami.

PIŚMIENNICTWO

- Alexander M., 2000.** Aging, bioavailability, and overestimation of risk from environmental pollutants. *Environmental Science and Technology*, 34: 4259-4265.
- Allen-King R., Grathwohl P., Ball W., 2002.** New modeling paradigms for the sorption of hydrophobic organic chemicals to heterogenous carbonaceous matter in soils, sediments and rocks. *Advances in Water Resources*, 25: 985-1016.
- Baldock J., Nelson P., 2000.** Soil organic matter. *Handbook of soil science*. Taylor and Francis Group, Boca Raton London New York, B: 25-72.
- Bednarek R., Dziadowiec H., Pokojka U., Prusinkiewicz Z., 2005.** Badania ekotoksykologiczno-gleboznawcze. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, s. 21-25.
- Bogan B.W., Sullivan W., 2003.** Physicochemical soil parameters affecting sequestration and mycobacterial biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil. *Chemosphere*, 52: 1717-1726.
- Cornelissen G., Kukulska Z., Kalaitzidis S., Christanis K., Gustafsson O., 2004.** Relations between environmental black carbon sorption and geochemical sorbent characteristics. *Environmental Science and Technology*, 38: 3632-3640.
- Cornelissen G., Gustafsson O., Bucheli T., Jonker M., Koelmans A., van Noort P., 2005.** Extensive sorption of organic compounds to black carbon, coal, and kerogen in sediments and soils: mechanisms and consequences for distribution, bioaccumulation, and biodegradation. *Environmental Science and Technology*, 39: 6881-6895.
- Ding G., Rice J., 2011.** Effect of lipids on sorption/desorption hysteresis in natural organic matter. *Chemosphere*, 84: 519-526.
- Ehlers G., Loibner A., 2006.** Linking organic pollutant (bio) availability with geosorbent properties and biomimetic methodology: a review of geosorbent characterisation and (bio) availability prediction. *Environmental Pollution*, 141: 494-512.
- Flores-Céspedes F., Fernandez-Perez M., Villafranca-Sanchez M., Gonzalez-Pradas E., 2006.** Cosorption study of organic pollutants and dissolved organic matter in a soil. *Environmental Pollution*, 142: 449-456.
- Frankki S., 2006.** Association of organic compounds to dissolved and particulate natural organic matter in soils. Doctoral thesis. Swedish University of Agricultural Sciences, Umeå, *Acta Universitatis agriculturae Sueciae*, 52: 1652-6880.
- Gonet S., 2007.** Ochrona zasobów materii organicznej. ss. 7-29. W: Rola materii organicznej w środowisku; Markiewicz M., PTSH, Wrocław.
- Gonet S., Smal H., Chojnicki J., 2015.** Właściwości chemiczne gleb. *Gleboznawstwo*, PWN, ss. 189-200.
- Haynes R., 2005.** Labile organic matter fractions as central components of the quality of agricultural soils: an overview. *Advances in Agronomy*, 85: 221-268.
- Huang W., Peng P., Yu Z., Fu J., 2003.** Effects of organic matter heterogeneity on sorption and desorption of organic contaminants by soils and sediments. *Applied Geochemistry*, 18: 955-972.
- Inicki P., 2002.** Torfowiska i torf. Wydawnictwo Akademii Rolniczej w Poznaniu, 606 ss.
- Karavanova E., 2013.** Dissolved organic matter: Fractional composition and sorbability by the soil solid phase (Review of literature). *Eurasian Soil Science*, 46(8): 833-844.

- Klimkowicz-Pawlas A.** Wykorzystanie procedur ryzyka ekologicznego do oceny funkcji retencyjnej gleb w stosunku do zanieczyszczeń chemicznych. Raport z tematu badawczego realizowanego w ramach działalności statutowej, IUNG-PIB, 2013.
- Kögel-Knabner I., Totsche K.U., 1998.** Influence of dissolved and colloidal phase humic substances on the transport of hydrophobic organic contaminants in soils. *Physics and Chemistry of the Earth*, 23: 179-185.
- Komunikat Komisji z dnia 22 września 2006 r. Strategia tematyczna w dziedzinie ochrony gleby, COM (2006) 231 wersja ostateczna.
- Limousin G., Gaudet J., Charlet L., Szenknect S., Barthes V., Krimissa M., 2007.** Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry*, 22: 249-275.
- Lu Y., Pignatello J., 2002.** Demonstration of the "conditioning effect" in soil organic matter in support of a pore deformation mechanism for sorption hysteresis. *Environmental Science and Technology*, 36: 4553-4561.
- Luthy R., Aiken G., Brusseau M., Cunningham S., Gschwend P., Pignatello J., Reinhard M., Traina S., Weber Jr W., Westall J., 1997.** Sequestration of hydrophobic organic contaminants by geosorbents. *Environmental Science and Technology*, 31: 3341-3347.
- Mackay A., Gschwend P., 2001.** Enhanced concentrations of PAHs in groundwater at a coal tar site. *Environmental Science and Technology*, 35: 1320-1328.
- Maliszewska-Kordybach B., Klimkowicz-Pawlas A., Smreczak B., 2010.** Relationship between the properties of mineral soils and the level of accumulation of persistent organic contaminants; example of polycyclic aromatic hydrocarbons. ss. 345-358. W: *Physical, Chemical and Biological Process in Soils*; ed.: Szajdak L.W., Karabanov A.K. The committee on land Reclamation and Agricultural Environment Engineering, Polish Academy of Science.
- Maliszewska-Kordybach B., Smreczak B., 2000.** Ecotoxicological activity of soils polluted with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) - effect on plants. *Environmental Technology*, 21: 1099-1110.
- Maliszewska-Kordybach B., Smreczak B., Klimkowicz-Pawlas A., 2009.** Effects of anthropopressure and soil properties on the accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the upper layer of soils in selected regions of Poland. *Applied Geochemistry*, 24: 1918-1926.
- Maliszewska-Kordybach B., 1993.** Trwałość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w glebie. Rozprawa habilitacyjna. Instytut Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa, Puławy.
- Marriott E., Wander M., 2006.** Qualitative and quantitative differences in particulate organic matter fractions in organic and conventional farming systems. *Soil Biology and Biochemistry*, 38: 1527-1536.
- Nam J., Gustafsson O., Kurt-Karakus P., Breivik K., Steinnes E., Jones K., 2008.** Relationships between organic matter, black carbon and persistent organic pollutants in European background soils: Implications for sources and environmental fate. *Environmental Pollution*, 156: 809-817.
- Ni J., Luo Y., Wei R., Li X., 2008.** Distribution patterns of polycyclic aromatic hydrocarbons among different organic carbon fractions of polluted agricultural soils. *Geoderma*, 146: 277-282.
- Oleszczuk P., 2007a.** Biodostępność i bioakumulacja hydrofobowych zanieczyszczeń organicznych. Część I. Sorpcja zanieczyszczeń oraz czynniki wpływające na ten proces. *Biotechnologia*, 76: 26-39.
- Oleszczuk P., 2007b.** Zanieczyszczenia organiczne w glebach użyźnianych osadami ściekowymi. Część II: Losy zanieczyszczeń w glebie. *Ecological Chemistry and Engineering A*, 14: 185-198.
- Pastuszko A., 2007.** Substancja organiczna w glebach. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych*, 30: 83-98.
- Pignatello J., 1998.** Soil organic matter as a nanoporous sorbent of organic pollutants. *Advances in Colloid and Interface Science*, 77-78: 445-467.
- Pignatello J., 2012.** Dynamic interactions of natural organic matter and organic compounds. *Journal of Soils and Sediments*, 12: 1241-1256.
- Pignatello J., Xing B., 1995.** Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. *Environmental Science and Technology*, 30: 1-11.
- Rezolucja Parlamentu Europejskiego z dnia 13 listopada 2007 r. w sprawie strategii tematycznej w dziedzinie ochrony gleby (2006/2293(INI)).P6_TA(2007)0504.
- Richnow H., Annweiler E., Fritsche W., Kästner M., 1999.** Organic pollutants associated with macromolecular soil organic matter and the formation of bound residues. ss. 297-326. W: *Bioavailability of organic xenobiotics in the environment; Practical consequences for the environment*; ed.: Baveye Ph., Block J.-C., Goncharuk V.V., NATO ASI Series, vol. 64.
- Sander M., Pignatello J., 2005.** Characterization of charcoal adsorption sites for aromatic compounds: insights drawn from single-solute and bi-solute competitive experiments. *Environmental Science and Technology*, 39: 1606-1615.
- Schaumann G.E., 2006a.** Soil organic matter beyond molecular structure Part I: Macromolecular and supramolecular characteristics. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 169: 145-156.
- Schaumann G.E., 2006b.** Soil organic matter beyond molecular structure Part II: Amorphous nature and physical aging. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 169: 157-167.
- Schulten H., Leinweber P., 2000.** New insights into organic-mineral particles: composition, properties and models of molecular structure. *Biology and Fertility of Soils*, 30: 399-432.
- Smreczak B., Klimkowicz-Pawlas A., Maliszewska-Kordybach B., 2013.** Biodostępność trwałych zanieczyszczeń organicznych (TZO) w glebach. *Studia i Raporty IUNG-PIB*, 35(9): 137-155.
- Smreczak B., 2011.** Ocena zawartości trwałych zanieczyszczeń chloroorganicznych w gruntach ornych Polski. Raport końcowy z realizacji tematu statutowego. IUNG-PIB, Puławy.
- Song J., Peng P., Huang W., 2002.** Black carbon and kerogen in soils and sediments. 1. Quantification and characterization. *Environmental Science and Technology*, 36: 3960-3967.
- Sweetman A., Valle M., Prevedouros K., Jones K., 2005.** The role of soil organic carbon in the global cycling of persistent organic pollutants (POPs): interpreting and modelling field data. *Chemosphere*, 60: 959-972.
- Terelak H., Stuczyński T., Motowicka-Terelak T., Maliszewska-Kordybach B., Pietruch Cz., 2008.** Monitoring chemizmu gleb ornych Polski w latach 2005-2007. Raport. Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa.

- Wander M., 2004.** Soil organic matter fractions and their relevance to soil function. ss. 67-102. W: Soil Organic Matter in Sustainable Agriculture; Magdoff F., Weil R., CRC Press, Boca Raton.
- Xing B., Pignatello J., 1997.** Dual-mode sorption of low-polarity compounds in glassy poly(vinyl chloride) and soil organic matter. *Environmental Science and Technology*, 31: 792-799.
- Yang Y., Zhang N., Xue M., Tao S., 2010.** Impact of soil organic matter on the distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soils. *Environmental Pollution*, 158: 2170-2174.
- Zbytniewski R., Buszewski B., 2010.** Sorption of pesticides in soil and compost. *Polish Journal of Environmental Study*, 11: 179-184.
- Zhang N., Yang Y., Tao S., Liu Y., Shi K.-L., 2011.** Sequestration of organochlorine pesticides in soils of distinct organic carbon content. *Environmental Pollution*, 159: 700-705.
- Zsolnay A., 2003.** Dissolved organic matter: artefacts, definitions, and functions. *Geoderma*, 113: 187-209.

*A. Ukalska-Jaruga, B. Smreczak, A. Klimkowicz-Pawlas,
B. Maliszewska-Kordybach*

THE ROLE OF SOIL ORGANIC MATTER IN ACCUMULATION PROCESSES OF PERSISTENT ORGANIC POLLUTANTS (POPs) IN SOILS

Summary

Organic matter (OM) is the main component of soils, which affects transformation processes of persistent organic pollutants (POPs). The rate of these processes depends on soil and climatic factors and properties of compounds. Distribution of pollutants between solid and the liquid soil phases, sorption/desorption processes, sequestration, aging of pollutants and formation of bound residues, causes retention compounds with hydrophobic properties in soils. The aim of the study was to summarize the state of knowledge on the participation of organic matter in the accumulation of persistent organic pollutants in soils. The work includes definitions and characteristic of various organic matter fractions as regards the origin of organic materials and description of processes in the OM-POPs system. The detailed description of the role of humus, dissolved organic matter and black carbon in the accumulation of organic pollutants have been shown. The paper also described problems of environmental impacts arising from the accumulation of persistent organic pollutants in soils.

key words: soil organic matter, persistent organic pollutants, accumulation, bio-availability