

POLITECHNIKA GDAŃSKA
WYDZIAŁ CHEMICZNY
KATEDRA CHEMII ANALITYCZNEJ

Rozprawa doktorska

**WYKORZYSTANIE TECHNIK BIOANALITYCZNYCH W OCENIE
JAKOŚCI ŚRODOWISKA**

mgr inż. Alma Melnyk

Promotor: prof. dr hab. Lidia Wolska

GDAŃSK 2016

Pragnę złożyć serdeczne podziękowania

*Pani prof. dr hab. **Lidii Wolskiej**
za interesujący temat pracy, opiekę naukową,
przekazaną wiedzę, wszechstronną pomoc
oraz zaufanie,*

*Panu prof. dr. hab. inż. **Jackowi Namieśnikowi**
za życzliwość, wszelkie rady oraz umożliwienie
realizacji niniejszej pracy,*

*Wszystkim **Koleżankom i Kolegom**, z którymi
miałam przyjemność współpracować
w Katedrze Chemii Analitycznej.*

Szczególnie dziękuję

***Mężowi Piotrowi, synkowi Emiliankowi,**
Rodzinie i Przyjaciółom za wszelką pomoc,
wsparcie oraz nieustającą wiarę we mnie.*

Spis treści	3
Spis skrótów i akronimów	6
Wstęp	8
I. CZĘŚĆ TEORETYCZNA	10
1. Charakterystyka wybranych zanieczyszczeń środowiska oraz ich wpływ na organizmy żywe	10
1.1. Związki z grupy WWA	11
1.2. Związki z grupy PCB	15
1.3. Inne grupy zanieczyszczeń	18
1.3.1. Metale ciężkie	18
1.3.2. Związki z grupy chlorofenoli	20
1.3.3. Pestycydy	21
1.3.4. Perfluorowane kwasy alkilowe	22
1.3.5. Estry kwasu ftalowego	23
1.3.6. Bromowane środki zmniejszające palność	24
1.3.7. Związki dioksynopodobne	25
1.3.8. Związki endokrynnie czynne	26
1.4. Związki nieznane i potencjalnie niebezpieczne	27
2. Gospodarka odpadami jako źródło zanieczyszczeń środowiska	30
2.1. Gospodarka odpadami na przestrzeni lat	31
2.2. Gospodarka odpadami w Polsce – uregulowania prawne	32
2.3. Analiza stanu gospodarki odpadami w Polsce	33
2.4. Współczesne zakłady utylizacji odpadów	36
2.5. Uciążliwości związane z funkcjonowaniem składowisk odpadów	41
3. Problem oceny jakości środowiska	44
3.1. Ocena jakości wód	44
3.2. Ocena jakości gleb	49
4. Informacje literaturowe na temat wybranych technik analitycznych wykorzystywanych w ocenie jakości środowiska	53
4.1. Chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrią mas	54
4.2. Atomowa spektrometria absorpcyjna	56
4.3. Ograniczenia technik analitycznych	58
5. Informacje literaturowe na temat biotestów wykorzystywanych w ocenie jakości środowiska	60
5.1. Biotesty z wykorzystaniem organizmów roślinnych	61
5.2. Biotesty z wykorzystaniem organizmów zwierzęcych	62
5.3. Biotesty z wykorzystaniem bakterii	62
5.4. Ocena jakości środowiska na podstawie biotestów	63
II. CEL PRACY	65
III. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	65
1. Analiza próbek z wykorzystaniem metod analitycznych	65
1.1. Aparatura	65
1.2. Odczynniki	66
1.3. Sprzęt laboratoryjny	67

2. Oszacowanie toksyczności próbek z wykorzystaniem biotestów	68
2.1. Test Microtox®	68
2.2. Test Phytotoxkit F TM	68
2.3. Test Ostracodtoxkit F TM	68
2.4. Test Thamnotoxkit F TM	69
2.5. Sprzęt laboratoryjny i aparatura	69
3. Obszar badań	70
3.1. Położenie	70
3.2. Warunki klimatyczne i hydrograficzne	71
3.3. Działalność	73
4. Pobieranie próbek	75
4.1. Pobieranie próbek gleb	75
4.2. Pobieranie próbek wód	75
5. Procedury analityczne	77
5.1. Procedury analityczne – próbki gleb	77
5.1.1. Oznaczenie OWO	78
5.1.2. Procedura identyfikacji związków organicznych w próbkach gleb	78
5.1.3. Procedury oznaczania związków z grupy WWA i PCB w próbkach gleby ...	80
5.1.3.1. Kalibracja układu GC-MS	83
5.1.3.2. Wyznaczenie parametrów walidacyjnych	84
5.1.4. Procedura oznaczania metali ciężkich w próbkach gleby	85
5.2. Oszacowanie toksyczności próbek gleb z wykorzystaniem biotestów	86
5.2.1. Pomiar toksyczności ostrej z wykorzystaniem testu Microtox®	86
5.2.2. Procedura przeprowadzania pomiarów toksyczności chronicznej z wykorzystaniem testu Phytotoxkit F TM	87
5.2.3. Procedura przeprowadzania pomiarów toksyczności chronicznej z wykorzystaniem testu Ostracodtoxkit F TM	89
5.3. Procedury analityczne - próbki wód	89
5.4. Oszacowanie toksyczności próbek wód z wykorzystaniem biotestów	92
5.4.1. Pomiar toksyczności ostrej z wykorzystaniem testu Microtox®	92
5.4.2. Procedura przeprowadzania pomiarów toksyczności chronicznej z wykorzystaniem testu Phytotoxkit F TM	92
5.4.3. Procedura przeprowadzania pomiarów toksyczności ostrej z wykorzystaniem testu Thamnotoxkit F TM	92
6. Wyniki przeprowadzonych badań	93
6.1. Wyniki badań - próbki gleb	93
6.1.1. Oznaczenie OWO	96
6.1.2. Identyfikacja i oznaczanie związków organicznych	98
6.1.2.1. Związki organiczne zidentyfikowane w próbkach gleb	98
6.1.2.2. n-alkany	107
6.1.2.3. Jakość gleby na podstawie polskich regulacji prawnych	109
6.1.3. Zawartość związków z grupy WWA i PCB	114
6.1.3.3. Wyniki analiz - związki z grupy WWA	114
6.1.3.4. Wyniki analiz - związki z grupy PCB	121

6.1.3.5. Źródła związków z grupy WWA i PCB obecnych w próbkach gleb powierzchniowych	124
6.1.3.5.1. Źródła związków z grupy WWA	125
6.1.3.5.2. Źródła związków z grupy PCB	129
6.1.3.6. Zależność między stężeniem związków z grupy WWA a stężeniem związków z grupy PCB	131
6.1.4. Zawartość metali ciężkich w próbkach gleby	132
6.1.5. Ocena toksyczności próbek gleb	134
6.2. Wyniki badań - próbki wód	139
6.2.1. Wyniki badań fizyko-chemicznych próbek wód powierzchniowych	139
6.2.2. Ocena toksyczności próbek wód powierzchniowych	142
6.2.3. Wyniki badań fizyko-chemicznych próbek wód podziemnych	143
6.2.4. Ocena toksyczności próbek wód podziemnych	150
6.2.5. Ocena jakości wód	150
7. Podsumowanie	160
Streszczenie	164
Abstract	164
Literatura	165
Dorobek naukowy	195
Załączniki	199

Spis skrótów i akronimów

Skrót	Termin anglojęzyczny	Termin polskojęzyczny
246TCP	2,4,6-trichlorophenol	2,4,6-trichlorofenol
AAS	Atomic absorption spectrometry	Atomowa spektrometria absorpcyjna
Ace	Acenaphthene	Acenaften
Acy	Acenaphthylene	Acenaftylen
An	Anthracene	Antracen
ARMAAG	-	Agencja Regionalnego Monitoringu Atmosfery Aglomeracji Gdańskiej
B(a)A	Benz(a)anthracene	Benzo(a)antracen
B(a)P	Benzo(a)pyrene	Benzo(a)piren
B(b)F	Benzo(b)fluoranthene	Benzo(b)fluoranten
B(ghi)P	Benzo(g,h,i)perylene	Benzo(g,h,i)perylen
B(k)F	Benzo(k)fluoranthene	Benzo(k)fluoranten
BFR	Brominated flame retardants	Bromowane środki zmniejszające palność
BTEX	Benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes	Benzen, toluen, etylobenzen, ksyleny
BZT	Biochemical oxygen demand (BOD)	Biochemiczne zapotrzebowanie na tlen
Chy	Chrysene	Chryzen
CP	Chlorophenols	Chlorofenole
CVAAS	Cold vapor atomic absorption spectrometry	Technika zimnych par w atomowej spektrometrii absorpcyjnej
DB(ah)A	Dibenz(a,h)anthracene	Dibenzo(a,h)antracen
DDT	1,1,1-trichloro-2,2-bis(4-chlorophenyl) ethane	1,1,1-trichloro-2,2-bis(4-chlorofenylo) etan
DEHP	Bis(2-ethylhexyl) phthalate	Ftalan di(2-etyloheksylu)
DLC	Dioxin-like compounds	Związki dioksynopodobne
EDC	Endocrine disrupting compounds	Związki endokrynnie czynne
EKF	Phthalate esters	Estry kwasu ftalowego
EPA	Environmental Protection Agency	Agencja Ochrony Środowiska
ETAAS	Electrothermal atomic absorption spectrometry	Atomowa spektrometria absorpcyjna z atomizacją elektrotermiczną
EWQ	Ecological water quality	Ekologiczna ocena jakości wody
FAAS	Flame atomic absorption spectrometry	atomowa spektrometria absorpcyjna z atomizacją w płomieniu
Fla	Fluoranthene	Fluoranten
Flu	Fluorene	Fluoren
FR	Flame retardants	Środki zmniejszające palność
GC-MS	Gas chromatography – mass spectrometry	Chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrią mas
GFAAS	graphite furnace atomic absorption spectrometry	Atomowa spektrometria absorpcyjna z atomizacją w piecu grafitowym
HCH	Hexachlorocyclohexane	Heksachlorocykloheksan

HMWB	Heavily modified waters bodies	Silnie zmienione wody
I(123-cd)P	Indeno(1,2,3-cd)pyrene	Indeno(1,2,3-cd)piren
IARC	International Agency for Research on Cancer	Międzynarodowa Agencja Badań nad Rakiem
LCH	Long-chain n-alkanes	Długołańcuchowe n-alkany
LOD	Limit of detection	Granica wykrywalności
LOQ	Limit of quantification	Granica oznaczalności
LZO	Volatile organic compounds (VOCs)	Lotne zanieczyszczenia organiczne
Nap	Naphthalene	Naftalen
OCP	Organochlorine pesticides	Pestycydy chloroorganiczne
OWO	Total Organic Carbon (TOC)	Ogólny Węgiel Organiczny
PBDE	Polybrominated diphenyl ethers	Polibromowane etery difenyłowe
PCA	Principal component analysis	Analiza głównych składowych
PCB	Polychlorinated biphenyls	Polichlorowane bifenyle
PCDD	Polychlorinated dibenzo-p-dioxins	Polichlorowane dibenzo-p-dioksyny
PCDF	Polychlorinated Dibenzofurans	Polichlorowane dibenzofurany
PCP	Pentachlorophenol	Pentachlorofenol
PE	Percentage value of an observed effect	Procentowa wartość obserwowanego efektu
PEW	Electrolytical conductivity	Przewodność elektrolityczna właściwa
PFAA	Perfluorinated alkyl acids	Perfluorowane kwasy alkilowe
PFOA	Perfluorooctanoate	Kwas perfluorooktanowy
Phe	Phenanthrene	Fenantren
Py	Pyrene	Piren
RDW	Water Framework Directive (WFD)	Ramowa Dyrektywa Wodna
SCAN	Full scan	Tryb przemiatania całego widma
SCF	Scientific Committee on Food	Komitet Naukowy ds. Żywności
SCH	Short-chain n-alkanes	Krótkołańcuchowe n-alkany
SIM	Selected ion monitoring	Rejestracja pojedynczych jonów
s.m.	Dry weight	Sucha masa
TBBPA	Tetrabromobisphenol A	Tetrabromobisfenol A
TZO	Persistent organic pollutants (POPs)	Trwałe zanieczyszczenia organiczne
UE	European Union	Unia Europejska
WHO	World Health Organization	Światowa Organizacja Zdrowia
WWA	Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)	Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne
ZUT	-	Zakład Utylizacyjny Sp. Z o.o. w Gdańsku-Szadółkach

Wstęp

Życie człowieka jest determinowane przez warunki przyrodnicze związane z określonym środowiskiem geograficznym. Wpływ środowiska przyrodniczego na jakość życia społeczeństwa oraz jego rozwój był przedmiotem zainteresowania już od bardzo dawna. Przy rozpatrywaniu poszczególnych składników środowiska geograficznego trzeba mieć na uwadze ich wzajemne oddziaływanie. Ingerencja w jeden element powoduje zmiany w pozostałych składnikach, co może doprowadzić do zmiany całego środowiska. Źródłem tych zmian mogą być zarówno procesy naturalne jak i działalność człowieka. Przy czym zmiany zachodzące pod wpływem procesów naturalnych (np. klimatycznych bądź geologicznych) zachodzą zazwyczaj bardzo powoli. Działalność człowieka przyczynia się do przekształcenia środowiska w szybkim tempie.

Według Światowej Organizacji Zdrowia (WHO) już obecnie przyjmuje się, że $\frac{3}{4}$ wszystkich chorób człowieka związanych jest ze złym stanem środowiska [1].

W maju 2001 roku podpisana została w Sztokholmie umowa międzynarodowa mająca na celu ograniczenie produkcji i stosowania substancji z grupy trwałych zanieczyszczeń organicznych (TZO). Początkowo za substancje powodujące szkodliwe skutki u ludzi i w środowisku uznanych zostało 12 związków/grup: związki z grupy polichlorowanych dibenzo-p-dioksyn (PCDD), polichlorowanych dibenzofuranów (PCDF), polichlorowanych bifenyli (PCB) i pestycydy chloroorganiczne (OCP). Z biegiem lat lista ta została rozszerzona o kolejne związki. Produkcja i nowe zastosowanie wszystkich wymienionych w tym dokumencie związków zostały zakazane lub ograniczone w wielu krajach [2], jednak związki te nadal są obecne w środowisku [3,4].

W ośrodkach naukowych, badawczych i monitoringowych prowadzone są badania dotyczące oznaczania stężeń wybranych związków z grupy TZO w różnych elementach środowiska. Do tego celu wykorzystuje się techniki analityczne, które umożliwiają precyzyjne określenie stężenia tych związków nawet na poziomie ultraśladowym.

W rzeczywistości, w środowisku, oprócz TZO, obecne są tysiące związków, które nie zostały jeszcze zidentyfikowane, i/lub dla których nie przeprowadzono badań dotyczących wpływu na środowisko. Do tej grupy można zaliczyć np. związki tworzące się w procesie degradacji znanych ksenobiotyków, substancje produkowane przez mikroorganizmy bądź związki powstające w wyniku intensyfikacji działań przemysłowych.

W efekcie, choć badania dotyczące oznaczania TZO niewątpliwie przyczyniają się do zwiększenia wiedzy na temat zanieczyszczenia wybranych regionów, to jednak podejście

takie wydaje się być niewystarczające. Przede wszystkim badania skupiające się na oznaczaniu jedynie wybranych związków nie uwzględniają obecności innych, potencjalnie równie lub nawet bardziej niebezpiecznych dla organizmów żywych. Badania dotyczące identyfikacji związków organicznych w środowisku powinny być zatem znacznie częściej prowadzone. Naukowcy z Instytutu Chemii Organicznej w Hamburgu za pomocą techniki chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GC-MS) pracującej w trybie SCAN (trybie przemiatania całego widma) zidentyfikowali nowe rodziny związków w próbkach wody pobranych z rzeki Łaby. Wykazano obecność 250 związków organicznych. Ewentualny wpływ tych substancji na środowisko, w tym organizmy żywe, pozostaje nieznany [5]. Jest to jedno z ograniczeń technik analitycznych – pozwalają one jedynie na określenie poziomu stężeń związków i ich struktury, natomiast nie są w stanie dostarczyć informacji na temat ich wpływu na środowisko. Wiedzy na temat oddziaływania związków na organizmy żywe mogą natomiast dostarczyć testy toksyczności. Biotesty umożliwiają uzyskanie informacji na temat biodostępności i interakcji związków obecnych w próbce. Dzięki temu, testy toksyczności mogą stanowić przydatne narzędzie i cenne uzupełnienie dla technik analitycznych.

Szereg aktywności gospodarczych, obejmujących przemysł, rolnictwo, turystykę, transport, energetykę oraz urbanizację wywiera silną presję na środowisko powodując w nim negatywne, czasami nieodwracalne, zmiany. Znajomość wpływu na środowisko określonych typów działań gospodarczych jest kluczowa dla utworzenia właściwego systemu zarządzania aspektami środowiskowymi i możliwości ograniczania ich wpływu na środowisko.

Cechą charakterystyczną rozwoju gospodarczego państw jest wzrost strumienia odpadów, które początkowo były głównie składowane w określonych miejscach zwanych składowiskami. Współcześnie miejsca te zamieniły się w zakłady utylizacyjne, na terenie których prowadzonych jest szereg procesów (segregowanie, kompostowanie, recykling, odzysk biogazu, spalanie odpadów itp.) mających na celu ograniczenie procesu składowania odpadów w kwaterach.

W złożach odpadów zachodzi szereg procesów (fizycznych, chemicznych i biologicznych), które prowadzą nie tylko do rozkładu składowanych odpadów, ale również do powstawania licznych związków, które mogą występować zarówno w stanie stałym, ciekłym, jak i gazowym. Część z tych związków wykazuje wysoką toksyczność wobec środowiska oraz organizmów żywych. Zalicza się do nich m.in. związki z grupy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA), związki z grupy PCB, lotne zanieczyszczenia organiczne (LZO), w tym benzen, toluen, etylobenzen, ksyleny (BTEx), metale ciężkie, produkty degradacji ksenobiotyków [6].

W ostatnich latach na terenie składowisk zidentyfikowano również takie niebezpieczne związki jak: perfluorowane związki organiczne [7] czy polibromowane etery difenyłowe (PBDE) [8]. W konsekwencji nieznana liczba substancji oraz nowopowstających związków chemicznych, często o bardzo wysokiej aktywności biologicznej, może być emitowana z kwatery składowania odpadów (np. z wodami infiltrującymi składowisko - odciekami) i ostatecznie deponowana w glebach wokół składowiska.

Negatywny wpływ gospodarki odpadami na środowisko jest ogromnym, światowym problemem. Badania dotyczące zawartości wybranych związków w próbkach gleb powierzchniowych pobranych w pobliżu składowisk odpadów komunalnych prowadzone były w wielu krajach, w tym Włoszech [9], Hiszpanii [10], Stanach Zjednoczonych [11], Portugalii [12], Japonii [13], Tajwanie [14], Korei [15], Wielkiej Brytanii [16], Francji [17] czy Norwegii [18]. Badania jakości gleby w pobliżu składowisk odpadów komunalnych skoncentrowane były jednak najczęściej na oznaczaniu wybranych związków i ograniczone do warstwy powierzchniowej gleby [19-23]. W literaturze naukowej brakuje więc informacji dotyczących migracji związków organicznych wzdłuż profilu glebowego na terenach wokół składowisk odpadów komunalnych.

Zrealizowana praca badawcza jest próbą odpowiedzi na pytanie o jakość wód (powierzchniowych i podziemnych) oraz gleb (powierzchniowych i profili) w pobliżu zakładu utylizacji odpadów.

I. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

1. Charakterystyka wybranych zanieczyszczeń środowiska oraz ich wpływ na organizmy żywe

TZO stanowią grupę antropogenicznych związków chemicznych charakteryzującą się szerokim i udowodnionym (lub podejrzewanym) związkiem z podwyższonym ryzykiem występowania wielu chorób [24-27]. Związki wchodzące w skład tej grupy są odporne na biotyczną i abiotyczną degradację [28], włączają się w łańcuch pokarmowy i akumulują się w tkankach zwierząt oraz ludzi [29,30]. Wiele związków z grupy TZO, szczególnie tych o właściwościach podobnych do dioksyn, może wpływać toksycznie na organizmy żywe [31].

W ostatnich latach zaniepokojenie społeczne związane z obecnością związków z grupy TZO w środowisku wzrosło, ponieważ pojawiły się liczne dowody ich działania endokrynnego [32]. Związki z grupy TZO, w tym PCDD, PCDF, PCB [33], halogenowęglowodory [34] oraz związki z grupy WWA [35] występują w podwyższonych stężeniach w ekosystemach praktycznie każdego regionu przemysłowego na całym świecie, a w śladowych ilościach można je znaleźć nawet w strefie podbiegunowej [36].

1.1. Związki z grupy WWA

WWA stanowią grupę związków o dwóch lub większej liczbie skondensowanych pierścieni benzenowych. W zależności od ilości pierścieni w cząsteczce można je zaklasyfikować do dwóch grup:

- związki lekkie (2-3 pierścienie),
- związki ciężkie (4-6 pierścieni) [37].

Związki z grupy WWA są zanieczyszczeniami często spotykanymi w środowisku, charakteryzującymi się wysoką toksycznością, mutagennością i kancerogennością. Są bezbarwnymi bądź biało-jasnożółtymi ciałami stałymi charakteryzującymi się niską rozpuszczalnością w wodzie, wysoką temperaturą wrzenia i topnienia i niską prężnością par. W warunkach naturalnych bardzo słabo ulegają biodegradacji, a ich trwałość i toksyczność wzrastają wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej związku. Informacje o właściwościach fizyko-chemicznych wybranych związków z grupy WWA zestawiono w Tabeli 1. Wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej:

- rozpuszczalność związków z grupy WWA w wodzie maleje,
- temperatura topnienia i wrzenia wzrasta,
- prężność par maleje [38].

Związki z grupy WWA powstają podczas termicznego rozpadu związków organicznych i ich dalszej rekombinacji, m.in. w wyniku niepełnego spalania związków organicznych w wysokiej temperaturze (500-800°C) [39]. Każdy związek, który zawiera węgiel i wodór w swojej budowie, może posłużyć jako prekursor wielopierścieniowego węglowodoru aromatycznego. W wyniku spalania prekursor ulega rozpadowi do mniejszych, niestabilnych fragmentów (proces pirolizy), głównie rodników, które następnie w procesie piroksyntezy łączą się i formują związek z grupy WWA [41].

Tabela 1. Właściwości fizyko-chemiczne wybranych związków z grupy WWA [39,40].

Nazwa związku	Wzór sumaryczny	Numer CAS	Temp. wrzenia (°C)	Temp. topnienia (°C)	Prężność par (mmHg w 25 C)	Rozpuszczalność w wodzie (mg/ml)	Gęstość (g/ml)	log K _{ow}
Benzo(k) fluoranten	C ₂₀ H ₁₂	207-08-9	480	217	$9,7 \times 10^{-10}$	0,0008	1,3	6,84
Antracen	C ₁₄ H ₁₀	120-12-7	342	218	$6,56 \times 10^{-6}$	1,29	1,25-1,28	4,45
Benzo(b) fluoranten	C ₂₀ H ₁₂	205-99-2	481	168	$5,0 \times 10^{-7}$ (at 20°C)	0,0015	1,3	6,6
Benzo(a) piren	C ₂₀ H ₁₂	50-32-8	496	178,1	$5,49 \times 10^{-9}$	0,00162	1,4	6,13
Fluoranten	C ₁₆ H ₁₀	206-44-0	384	111	$9,22 \times 10^{-6}$	0,20-0,26	1,252	5,16
Naftalen	C ₁₀ H ₈	91-20-3	218	80,2	0,085	31	1,16	3,3
Fenantren	C ₁₄ H ₁₀	85-01-8	340	101	$1,21 \times 10^{-4}$	1,15	1,179	4,46
Benzo(ghi) perylen	C ₂₂ H ₁₂	191-24-2	550	278	$1,0 \times 10^{-10}$	0,00026	1,3	6,63
Piren	C ₁₆ H ₁₀	129-00-0	404	151	$4,5 \times 10^{-6}$	0,135	1,27	4,88

Związki z grupy WWA mogą powstawać również w niższych temperaturach w wyniku zmian struktury związków organicznych zachodzących podczas ich ogrzewania w niższej temperaturze (100-300°C) przez dłuższy okres czasu [39]. Jednak w procesie tym powstaje duża ilość alkilowanych związków z grupy WWA [41].

Do źródeł związków z grupy WWA zalicza się zarówno źródła naturalne, jak i antropogeniczne. Wśród naturalnych źródeł przeważają pożary lasów i terenów stepowych, wybuchy wulkanów oraz procesy hydrotermalne.

Źródła antropogeniczne obejmują m.in.:

- spalanie paliw kopalnych, smoły węglowej, drewna, oleju oraz filtrów olejowych,
- transport,
- spalanie stałych odpadów komunalnych,
- wycieki ropy naftowej [42].

Związki z grupy WWA są przedmiotem licznych badań ze względu na swoją powszechną obecność we wszystkich komponentach środowiska, odporność na biodegradację, podatność na bioakumulację i działanie rakotwórcze. Nazwy i podstawowe informacje o związkach z grupy WWA regularnie monitorowanych zgodnie z zaleceniami Komitetu Naukowego ds. Żywności (SCF), Unii Europejskiej (UE) oraz Agencji Ochrony Środowiska (EPA) zestawiono w Tabeli 2.

Tabela 2. Związki z grupy WWA zamieszczone na listach SCF, UE oraz EPA [43-45].

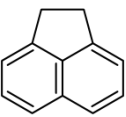
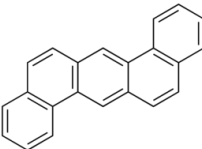
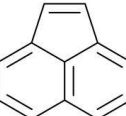
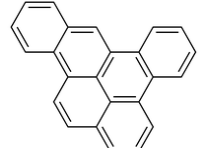
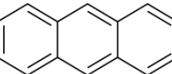
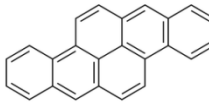
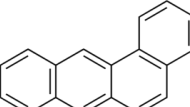
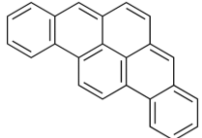
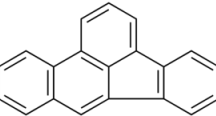
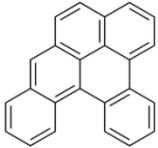
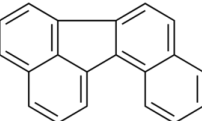
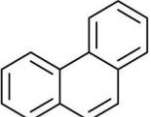
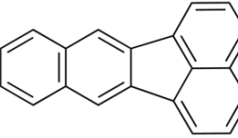
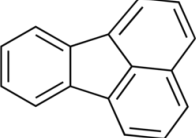
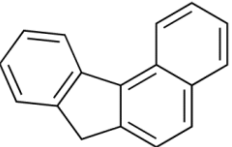
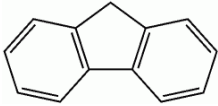
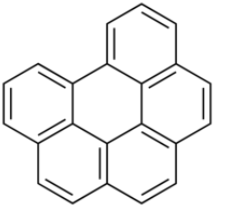
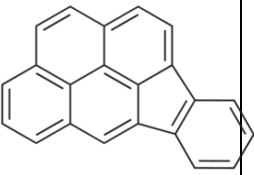
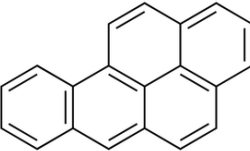
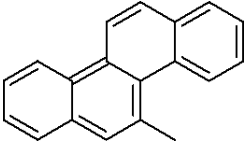
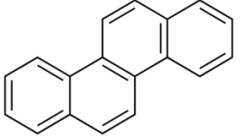
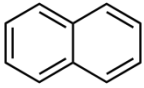
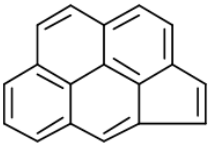
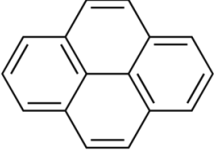
Lista	Nazwa związku	Wzór sumaryczny	Masa molowa [g/mol]	Wygląd cząsteczki	Lista	Nazwa związku	Wzór sumaryczny	Masa molowa [g/mol]	Wygląd cząsteczki
EPA	Acenaften	$C_{12}H_{10}$	154,21		EPA, SCF, UE	Dibenzo(a,h) antracen	$C_{22}H_{14}$	278,35	
EPA	Acenaftylen	$C_{12}H_8$	152,19		SCF, UE	Dibenzo(a,e) piren	$C_{24}H_{14}$	302,37	
EPA	Antracen	$C_{14}H_{10}$	178,23		SCF, UE	Dibenzo(a,h) piren	$C_{24}H_{14}$	302,37	
EPA, SCF, UE	Benzo(a) antracen	$C_{18}H_{12}$	228,29		SCF, UE	Dibenzo(a,i) piren	$C_{24}H_{14}$	302,37	
EPA, SCF, UE	Benzo(b) fluoranten	$C_{20}H_{12}$	252,31		SCF, UE	Dibenzo(a,l) piren	$C_{24}H_{14}$	302,37	
SCF, UE	Benzo(j) fluoranten	$C_{20}H_{12}$	252,31		EPA	Fenantren	$C_{14}H_{10}$	178,23	
EPA, SCF, UE	Benzo(k) fluoranten	$C_{20}H_{12}$	252,31		EPA	Fluoranten	$C_{16}H_{10}$	202,25	

Tabela 2. Ciąg dalszy.

UE	Benzo(c) fluoren	$C_{17}H_{12}$	216,28		EPA	Fluoren	$C_{13}H_{10}$	166,22	
EPA, SCF, UE	Benzo(g,h,i) perylene	$C_{22}H_{12}$	276,33		EPA, SCF, UE	Indeno(1,2,3 -cd)piren	$C_{22}H_{12}$	276,33	
EPA, SCF, UE	Benzo(a) piren	$C_{20}H_{12}$	252,31		SCF, UE	5-Metylo chryzen	$C_{19}H_{14}$	242,31	
EPA, SCF, UE	Chryzen	$C_{18}H_{12}$	228,29		EPA	Naftalen	$C_{10}H_8$	128,17	
SCF, UE	Cyklopenta (c,d)piren	$C_{18}H_{10}$	226,27		EPA	Piren	$C_{16}H_{10}$	202,25	

Warto podkreślić, że związki z grupy WWA same w sobie nie są toksyczne. Szkodliwy wpływ na organizm wywierają dopiero ich metabolity, które tworzą się w organizmie w procesach obronnych w wyniku zwiększania ich polarności poprzez addycję grup polarnych. Najważniejszym metabolitem benzo(a)pirenu (BaP) jest BaP-7,8-diol-9,10-epoksyd, który charakteryzuje się bardzo silnym działaniem rakotwórczym, ze względu na zdolność tworzenia adduktów z białkami i z DNA [37].

Choć związki z grupy WWA uznawane są za główne zanieczyszczenia powietrza [46], to gleba i osady są ostatecznymi miejscami ich depozycji.

Ze względu na swoją zdolność do adsorbowania się na cząstkach pyłu zawieszonego, związki z grupy WWA przemieszczają się wraz z powietrzem na dalekie odległości. WWA zidentyfikowano w próbkach pobranych na terenach znacznie oddalonych od siedzib ludzkich i miejsc działalności przemysłowej, takich jak rejony polarne oraz tropikalne [47,48]. Znaczący wzrost stężenia związków z grupy WWA w środowisku nastąpił w wyniku rozkwitu przemysłu, który miał swój początek pod koniec XIX wieku w Anglii, czego potwierdzeniem są wyniki badań datowanych osadów jeziornych [49,50] i archiwalnych próbek gleby, pobranych w ciągu ubiegłego stulecia [51]. W badaniach tych udowodniono silny wpływ człowieka na poziom występowania związków z grupy WWA w środowisku. Efektem badań był również wniosek, że stężenie związków z grupy WWA pochodzących z antropogenicznych źródeł znacznie przewyższa stężenie tych związków ze źródeł naturalnych [52].

1.2. Związki z grupy PCB

Polichlorowane bifenyle stanowią grupę związków pochodzenia antropogenicznego, zaliczoną przez Konwencję Sztokholmską w 2001 roku do TZO [53]. Ogólny wzór sumaryczny związków z grupy PCB to $C_{12}H_{10-n}Cl_n$, gdzie n może przyjmować wartości od 1 do 10. W rezultacie istnieje 10 różnych homologów, w zależności od ilości atomów chloru w cząsteczce oraz 209 kongenerów, w zależności od położenia atomów chloru w cząsteczce [54]. Strukturę chemiczną oraz właściwości wybranych kongenerów związków z grupy PCB przedstawiono w Tabeli 3.

Tabela 3. Właściwości fizyko-chemiczne wybranych kongenerów związków z grupy PCB [55-57].

Numer kongeneru wg IUPAC	Nazwa związku	Wzór sumaryczny	Masa molowa [g/mol]	Prężność par [mPa]	log K _{ow}	T. t [K]	T. w [K]	Rozpuszczalność w wodzie (25°C) [mg/l]
28	2,4,4'-Trichloro bifenyl	C ₁₂ H ₇ Cl ₃	257,5	24,5	5,67	330	610	bd*
52	2,2',5,5'-Tetrachloro bifenyl	C ₁₂ H ₆ Cl ₄	292,0	28	5,84	360	633	0,029
101	2,2',4,5,5'-Pentachloro bifenyl	C ₁₂ H ₅ Cl ₅	326,4	2,31	6,38	349,5	654	0,010
118	2,3',4,4',5-Pentachloro bifenyl	C ₁₂ H ₅ Cl ₅	326,4	bd	6,74	378	654	0,0021
138	2,2',3,4,4',5'-Heksachloro bifenyl	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	360,9	0,431	6,83	352	673	0,0018
153	2,2',4,4',5,5'-Heksachloro bifenyl	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	360,9	0,8	6,92	376	673	0,00091
180	2,2',3,4,4',5,5'-Heptachloro bifenyl	C ₁₂ H ₃ Cl ₇	395,3	0,136	7,36	bd	690	0,00063

*bd – brak danych

Ze względu na swoje właściwości hydrofobowe, związki z grupy PCB wykazują tendencję do adsorbowania się na cząstkach materii organicznej w glebie i osadach [58]. Charakteryzują się potwierdzonym szkodliwym wpływem na zdrowie człowieka i są zaliczane przez EPA do związków kancerogennych [59].

Historia tej grupy związków jest dość burzliwa. Pod koniec XIX wieku odkryto i zsyntetyzowano pierwszy związek z grupy PCB. Komercyjną produkcję polichlorowanych bifenyli rozpoczęła w 1927 roku w Anniston w Alabamie firma Anniston Ordnance Company (w 1930 roku przekształcona w Swann Chemical Company) [60]. Zsyntetyzowane związki z grupy PCB zrewolucjonizowały przemysł w Stanach Zjednoczonych; określono je nawet mianem „cudu przemysłowego” [61]. Ze względu na swoje właściwości, wśród których należy wymienić niepalność i trwałość chemiczną, związki z grupy PCB były produkowane na dużą skalę na całym świecie od lat 30. do lat 80. XX wieku i wykorzystywane jako plastyfikatory oraz izolatory w kondensatorach, transformatorach i innym sprzęcie elektronicznym [62]. Były tak wysoko cenione, że w niektórych miastach w Stanach

Zjednoczonych zabroniono wykorzystywania sprzętu elektronicznego, który nie zawierał związków z grupy PCB [63].

Powszechne zaniepokojenie dotyczące tej grupy związków miało miejsce na początku lat 60. ubiegłego wieku, kiedy zaczęto wykrywać te związki w próbkach gleby oraz wody. Dalsze badania potwierdziły to, co już od wielu lat niektórzy podejrzewali – wiele związków z grupy PCB bardzo wolno ulega degradacji w środowisku i może się akumulować w różnych ogniwach łańcucha pokarmowego [61]. Te właściwości, które świadczyły o atrakcyjności związków z grupy PCB dla przemysłu, powodowały poważne zagrożenie dla środowiska i zdrowia ludzkiego.

Japończycy jako pierwsi dowiedli, że związki z grupy PCB mają destrukcyjny wpływ na zdrowie ludzi, po tym, jak w 1968 roku w Japońskim miasteczku Yusho doszło do masowego zatrucia po spożyciu oleju ryżowego skażonego związkami z grupy PCB, produkowanego przez Kanemi Company w Kyushu [64]. Efekty tych zatruc w społeczeństwie japońskim są widoczne do dziś [65].

W latach 70. ubiegłego wieku przeprowadzono wiele badań, których wyniki potwierdziły negatywny wpływ związków z grupy PCB na przyrodę. Kilka krajów zaczęło wprowadzać limity dotyczące produkcji i stosowania związków z grupy PCB. Wątpliwości dotyczące bezpieczeństwa stosowania związków z grupy PCB doprowadziły do powstania w 1973 roku w Japonii regulacji prawnych dot. Kontroli Substancji Chemicznych. W 1976 roku w Stanach Zjednoczonych powstała ustawa dot. Kontroli Substancji Toksycznych [63]. Produkcja związków z grupy PCB została oficjalnie zakazana w roku 1979 przez Kongres Stanów Zjednoczonych [66], a w późniejszym czasie również ich przetwarzanie, wykorzystywanie i dystrybucja. W Europie, zdecydowane ograniczenia dotyczące wykorzystywania i sprzedaży związków z grupy PCB zostały wprowadzone w 1985 roku przez Wspólnotę Europejską.

Wśród kongenerów związków z grupy PCB, najbardziej toksyczne okazały się: PCB#77, PCB#126 i PCB#169 [67]. W organizmie człowieka wykazują one działanie neurotoksyczne, wpływając negatywnie na działanie tarczycy, układu odpornościowego, rozrodczego, nerwowego oraz hormonalnego [68]. Ze względu na fakt, iż związki z grupy PCB ulegają akumulacji w tkankach żywych organizmów, głównymi źródłami narażenia człowieka na tą grupę związków jest spożycie zanieczyszczonych ryb oraz mięsa. Dodatkowo, matki mogą przekazywać związki z grupy PCB swojemu potomstwu w czasie ciąży poprzez krew pępowinową, a po urodzeniu w czasie karmienia piersią, co potwierdziły

wyniki badań stężenia związków organicznych w łożysku i krwi pępowinowej w momencie porodu oraz mleka matki w okresie laktacji [69,70].

Obecnie, utylizacja związków z grupy PCB jest problemem na skalę światową [71]. Związki te przenoszą się z jednego miejsca do drugiego na zasadzie efektu “konika polnego”, tzn. poprzez:

- odparowanie z gleby do powietrza w ciepłe dni,
- przemieszczenie się na inne tereny wraz z masą powietrza,
- opadanie z powrotem do gruntu w warunkach niższej temperatury [72].

W efekcie, związki te zostały zidentyfikowane w praktycznie wszystkich elementach środowiska, m.in. w próbkach powietrza zewnętrznego i wewnętrznego, próbkach wody powierzchniowej i podziemnej, gleb i osadów, żywności, tkanek żywych organizmów, ludzkiej krwi i mleka [73-77].

Całkowite stężenie związków z grupy PCB zdeponowanych w środowisku nie jest znane. Szacuje się, że całkowite obciążenie gleby tymi związkami wynosi ok. 21000 ton [78]. W niektórych krajach (m.in. Wielkiej Brytanii, Australii, Stanach Zjednoczonych) stężenie związków z grupy PCB w zanieczyszczonych glebach może dochodzić nawet do 50 mg/kg [79].

1.3. Inne grupy zanieczyszczeń

1.3.1. Metale ciężkie

Metale są naturalnie obecne w różnych ilościach w skorupie ziemskiej. Spalanie paliw kopalnych, wydobywanie rud zawierających metale, odpady z terenów miejskich i nadmierne stosowanie pestycydów i nawozów prowadzi do przyspieszonego uwalniania metali i półmetali do różnych elementów ekosystemów.

Wiele metali, takich jak miedź, żelazo, mangan, nikiel, cynk, jest istotnych dla prawidłowego działania komórek [80-82]. Jednak te metale, zarówno pochodzenia naturalnego jak i antropogenicznego, przy wyższych stężeniach, wykazują działanie toksyczne. Niektóre metale, np. rtęć, ołów, kadm, nawet w bardzo niskich stężeniach są już toksyczne i z biologicznego punktu widzenia nie są istotne dla rozwoju organizmów żywych [83].

Stopień toksyczności metali ciężkich zależy od rodzaju metalu i jego biodostępności. Biodostępność metali ciężkich jest funkcją czynników abiotycznych, takich jak stężenie

metalu, jego forma specjacyjna, wilgotność, pH gleby oraz czynników biotycznych, takich jak obecność mikroflory uwalniającej metale [84,85]. Wszystkie metale w wysokich stężeniach są potencjalnie biodostępne i toksyczne dla organizmów żywych [86].

Problemy związane z zanieczyszczeniem środowiska metalami wynikają nie tylko z bezpośrednich efektów toksycznych, które metale mogą wywoływać w organizmie. Ze względu na zdolność metali do bioakumulacji w tkankach organicznych, wprowadzanie metali do organizmu wraz z pożywieniem jest uważane za główną drogę ekspozycji człowieka na metale ciężkie [87]. Ryby są powszechnie spożywane przez ludzi, toteż poświęca się im szczególną uwagę jako potencjalnym źródłom zanieczyszczenia metalami. W przypadku drapieżników, takich jak duże ryby pelagiczne, ryzyko narażenia na zanieczyszczenia metalami jest zwiększone. Przyczyną jest proces biomagnifikacji, w wyniku którego metale ciężkie akumulują się w ich organizmie w stężeniach wyższych niż te określone w środowisku i organizmie ich ofiar [87-89]. W efekcie procesy bioakumulacji i biomagnifikacji metali w organizmach wodnych mogą być przyczyną poważnych problemów zdrowotnych ludzi [90].

Metale ciężkie nie ulegają degradacji czy rozkładowi w środowisku naturalnym, przez co są łatwo bioakumulowane w organizmie człowieka. Nawet przy stosunkowo niskich poziomach stężeń mogą skutkować efektem toksyczności chronicznej, co ma szczególne implikacje dla zdrowia dzieci [91]. W szczególności badania koncentrują się na akumulacji Cd, Hg i Pb w organizmach i określaniu ich transferu wzdłuż łańcucha troficznego w całej sieci pokarmowej [88,92]. Metale te zaliczane są do grupy metali ciężkich, odznaczających się działaniem toksycznym na środowisko, w tym organizm człowieka. Dla przykładu, Pb jest szkodliwy dla układu nerwowego, nerek, układu krążenia i układu rozrodczego [93]. Nieorganiczny Pb został zaklasyfikowany do Grupy 2B (możliwie (prawdopodobnie) rakotwórczy dla ludzi) przez Międzynarodową Agencję Badań nad Rakiem (IARC). Zarówno Cd i Cr(VI) zostały zaklasyfikowane jako substancje rakotwórcze do Grupy 1 wg IARC ze względu na udowodnione działanie rakotwórcze dla ludzi. Nieorganiczny As, rakotwórczy dla ludzi, jest najbardziej toksyczną formą arsenu [94] i został sklasyfikowany jako substancja rakotwórcza Grupy 1 przez IARC.

Działalność człowieka jest obecnie głównym źródłem emisji Hg do środowiska [95,96]. Raz uwolniona, rtęć wykrywana jest nie tylko wśród lokalnych zanieczyszczeń, ale także przyczynia się do skażenia innych terenów na skutek transportu atmosferycznego [97]. Po depozycji w glebie, aktywność mikrobiologiczna może prowadzić do powstawania metylortęci (CH_3Hg) [98,99], która jest związkiem silnie toksycznym dla ludzi i przyrody.

CH_3Hg ulega biomagnifikacji w ekosystemach [100], toteż jedne z najwyższych poziomów tego związku odnotowane zostały w tkankach drapieżników morskich [95].

Również występowanie metali śladowych w środowisku budzi niepokój [101]. Choć naturalnie występują one w systemach wodnych, zwykle na poziomie $\mu\text{g/l}$ w wodach powierzchniowych, to w wyniku działalności człowieka poziom zanieczyszczenia metalami wzrasta. Na świecie, sześć najbardziej zanieczyszczonych środowisk wodnych metalami śladowymi stanowią ujścia rzek. Wody u ujść rzek charakteryzują się silnymi fizykochemicznymi gradientami, m.in. zasolenia, gęstości, prędkości przepływu, składu materii zawieszonej [102]. Stanowią one ważne czynniki wpływające na losy metali w środowisku. Wody oceaniczne/morskie mają wyższe zasolenie i niższe stężenie metali śladowych niż słodkie wody śródlądowe. W krajach o długiej historycznej industrializacji, takich jak Wielka Brytania, Niemcy i Holandia, tysiące ton metali było systematycznie deponowanych w obszarach przybrzeżnych i ujściach rzek [103]. To dziedzictwo zanieczyszczenia jest obecnie spotęgowane poprzez dopływy śludkowodne, wzrost urbanizacji, zrzuty ścieków z gospodarstw domowych, przemysł, spalanie paliw kopalnych, górnictwo, wykorzystanie wód gruntowych, spływy powierzchniowe, erozję gleby i mobilizację zanieczyszczonych osadów historycznych [104,105].

1.3.2. Związki z grupy chlorofenoli

Chlorofenole (CP) są ważną grupą zanieczyszczeń środowiskowych. Związki z grupy CP stanowią surowce w produkcji dodatków tekstylnych, wyrobów farmaceutycznych, chemikaliów i pestycydów, przez co ogromne ich ilości dostają się do środowiska wodnego, w którym są często identyfikowane i oznaczane [106]. Związki z grupy CP stanowią problem szczególnie ze względu na swoją odporność na degradację, wysoką toksyczność wobec organizmów żywych i potencjał do bioakumulacji [107-109]. Niektóre z nich wykazują działanie rakotwórcze, teratogenne i mutagenne. Z tych powodów EPA oraz dyrektywa UE skategoryzowały chlorofenole jako priorytetowe zanieczyszczenia [110,111].

Spośród związków z grupy CP, jednym z najczęściej występujących jest pentachlorofenol (PCP). Jest on wykrywany w różnych elementach środowiska, takich jak powietrze, woda, osady, gleba, a także w tkankach zwierząt oraz ludzi [112,113]. Według badań, stężenie PCP w próbkach wód słodkich dochodzi do $104 \mu\text{g/l}$ a w próbkach osadów do 48 mg/kg suchej masy [114]. PCP był wykrywany również w organizmach wodnych (m.in.

rybach, krewetkach). W amurze białym (*Ctenopharyngodon idella*) stężenie tego związku dochodziło do 630 µg/kg mokrej masy [115], co stwarza poważne zagrożenie dla ludzi spożywających ryby i owoce morza.

2,4,6-trichlorofenol (246TCP) jest dobrze znanym środkiem konserwującym drewno, skóry i tkaniny. Związek ten był szeroko stosowany jako prekursor w syntezie biobójczych 2,3,4,6-tetrachlorofenolu i PCP. Został on opisany jako związek genotoksyczny [116] i EPA potwierdziła wysoką toksyczność 246TCP w kontakcie z ludzką skórą. Związek ten uznaje się za prekursora w tworzeniu niektórych związków z grupy PCDD i PCDF [117]. W związku z tym, 246TCP został uwzględniony w wykazie zanieczyszczeń priorytetowych EPA i jest wymieniony w treści dyrektywy 2006/11/WE w sprawie zanieczyszczenia spowodowanego przez niektóre substancje niebezpieczne wprowadzane do środowiska wodnego Wspólnoty (Lista I, związki chlorowcoorganiczne).

1.3.3. Pestycydy

Pestycydy były jednym z głównych osiągnięć technologicznych ostatniego półwiecza, które pozwoliło na spektakularne zwiększenie produkcji żywności [118]. Najczęściej stosowanymi pestycydami są herbicydy, insektycydy i fungicydy [119].

Pestycydy są szeroko stosowane w rolnictwie w celu zwiększenia wydajności upraw i jakości produktów rolnych czy roślin domowych. Są one również wykorzystywane w celu spowolnienia rozprzestrzeniania się insektów oraz właściwego utrzymania trawników, terenów rekreacyjnych i autostrad. Pestycydy przyczyniły się do zwalczania wielu ludzkich chorób przenoszonych przez owady [119].

Pomimo tych korzyści, pestycydy (z założenia toksyczne i celowo uwalniane do środowiska) stanowią zagrożenie dla ludzi i środowiska [120]. Ze względu na ich nadmierne stosowanie, przyczyniły się do zanieczyszczenia gleby, wody i powietrza [121,122].

Metrybuzyna [4-amino-6-tert-butylo-3-metylotio-1,2,4-triazyn-5(4H)-on] jest triazynowym herbicydem stosowanym w intensywnych uprawach warzyw. Jego chwastobójcza skuteczność i stosunkowo niska toksyczność sprawiają, że jest on szeroko stosowany na całym świecie [123]. Jednakże, wykazuje on bardzo niską sorpcję w glebie i stosunkowo wysoką rozpuszczalność w wodzie (1050 mg/l). W efekcie, związek ten jest często wykrywany w wodach powierzchniowych i gruntowych [124], co wpływa na szybkość migracji tego związku w środowisku.

Zazwyczaj przy wzroście całkowitej zawartości węgla organicznego (OWO) sorpcja herbicydów w glebie rośnie i tym samym ich mobilność w głąb profilu gleby może być ograniczona [125]. Ponieważ obornik lub zielone pokrycia są zazwyczaj drogie i niepraktyczne, coraz częściej w rolnictwie do użyźniania stosowane są gleby bogate w materię organiczną [126]. W ten sposób może dochodzić do niezamierzonego kontaktu pestycydów z uprawami.

Wspomniane wyżej problemy środowiskowe sugerują, że konieczne jest opracowanie skutecznych metod kontroli ilości wprowadzanych do środowiska pestycydów i należy szukać alternatywnych sposobów zrównoważonej intensyfikacji rolnictwa [127].

1.3.4. Perfluorowane kwasy alkilowe

Perfluorowane kwasy alkilowe (PFAA) są grupą substancji wytworzonych przez człowieka, wykorzystywaną w przemyśle oraz produktach konsumenckich od lat 50. ubiegłego wieku [128]. Ze względu na ich fluorowo-węglowy łańcuch, związki z grupy PFAA są obojętne (inertne), wykazują odporność na wysokie temperatury oraz nie są zwilżane przez olej i wodę, co sprawia, że są idealnym materiałem powlekającym ubrania, meble czy inne elementy eksploatacyjne. Inne popularne wykorzystanie związków z grupy PFAA obejmuje lotnicze płyny hydrauliczne, pianki przeciwpożarowe, farby i przemysł blacharski [129].

Związki z grupy PFAA przedostają się do organizmu człowieka drogą pokarmową (żywność, woda pitna) oraz drogą oddechową (powietrze w pomieszczeniach i kurz domowy), rzadziej przez kontakt skórny z produktami zawierającymi związki z tej grupy [130,131].

Wyniki badań epidemiologicznych wykazały związek między wysokim poziomem PFAA w surowicy a niekorzystnymi skutkami zdrowotnymi. Związki z grupy PFAA ulegają bioakumulacji i są wolno wydalone z organizmu ludzkiego. Średnia półtrwania sulfonianu perfluoroheksanu w surowicy to 8,8 lat, kwas perfluorooktano-sulfonowy 5,4 roku, kwasu perfluorooktanowego (PFOA) 3,8 lat [132]. Inne związki z grupy PFAA, takie jak kwas perfluoroheptanowy, kwas perfluorononanowy, kwas perfluorodekanowy i kwas perfluoroundekanoowy również wykazują potencjał bioakumulacji u ludzi [133].

Najczęściej wykrywanym związkiem z grupy PFAA w ściekach w Europie jest PFOA [134]. Związek ten jest niezwykle trwały w środowisku, ponieważ jest odporny na

biodegradację [135] i fotodegradację [136]. Jest oporny na usuwanie w procesie oczyszczania ścieków [137]. W niektórych badaniach zauważono wręcz wyższe stężenia PFOA na wypływie ścieków niż na dopływie. Prawdopodobną przyczyną jest biodegradacja prekursorów tego związku [138-140].

Udowodniono, że PFOA wpływa na zmniejszenie masy urodzeniowej [141], zwiększenie ryzyka zachorowania na raka piersi [142,143] i zmniejszenie płodności [144], co jest prawdopodobnie związane z zakłócaniem układu hormonalnego przez ten związek.

W przeciwieństwie do innych związków z grupy TZO, PFOA jest rozpuszczalny w wodzie i był wykrywany w surowicy, nie w tłuszczu [145], a jego powinowactwo do osadów jest niskie [146,147]. Z tych względów, PFOA może być transportowany wraz z wodą na duże odległości. Związek ten wykryto w źródłach wody pitnej, jak i wodzie pobieranej bezpośrednio z kranu [145]. Obawy dotyczące bezpieczeństwa stosowanej wody pitnej sprawiły, że podejmowane są badania wpływu PFOA na zdrowie ludzi [148-152].

1.3.5. Estry kwasu ftalowego

Estry kwasu ftalowego (EKT) są grupą substancji intensywnie wykorzystywaną jako plastyfikatory. Są szeroko stosowane w produkcji tworzyw sztucznych od lat 30-tych ubiegłego wieku. W ciągu ostatnich lat ich produkcja wzrosła z 1,8 miliona ton w 1975 do 6,2 miliona ton w 2009 oraz ponad 8 milionów ton w 2011 [153-155]. Mogą stanowić dodatek do farb, smarów, klejów, środków owadobójczych, opakowań, elementów wyposażenia domu i kosmetyków [156-158].

Spśród ftalanów najszerszej stosowaną substancją jest ftalan di(2-etyloheksylu) (DEHP) [159].

Ftalany mogą być uwalniane z polimerów do powietrza przez ulatnianie się (odparowywanie), w wyniku ścierania się polimeru, wypłukiwania przez ciecze oraz bezpośredniej dyfuzji z polimeru do warstwy kurzu zalegającej na powierzchni polimeru [160-163]. EKT wykazują dużą różnorodność właściwości fizykochemicznych. Uwolnione do środowiska, mogą je zanieczyszczać, a poprzez środowisko wpływać negatywnie na zdrowie organizmów żywych i w konsekwencji stanowić zagrożenie dla ludzi [164,165].

Toksyczność EKT w dużej mierze wynika z ich przemiany metabolicznej do bardziej toksycznych metabolitów. Ftalany przenikające do ludzkiego organizmu są szybko metabolizowane w reakcjach fazy I (hydroliza i kolejne reakcje utleniania), a następnie fazy II

metabolizmu i wydalone wraz z moczem, np. jako monoestry lub koniugaty glukuronidu [166]. Polarne ftalany o niskiej masie cząsteczkowej są głównie metabolizowane do stabilnych monoestrów, natomiast ftalany o wysokiej masie cząsteczkowej (powyżej 8 atomów węgla w łańcuchu alkilowym) są metabolizowane do monoestrów, które z kolei są przekształcane przez ω -, (ω -1)- i β -utlenianie do produktów oksydacyjnych, takich jak alkohole, ketony i kwasy karboksylowe [167]. Uważa się, że monoestry kwasu ftalowego i metabolity drugorzędowego utleniania wykazują aktywność biologiczną [168-170].

Z tego względu, w UE stosowanie niektórych EKT jest obecnie regulowane [171-174]. Zastosowanie wybranych ftalanów w zabawkach dla dzieci zostało ograniczone w krajach Unii Europejskiej, Stanach Zjednoczonych, Japonii i Kanadzie [155,175-178].

DEHP został zaliczony do kategorii 1B substancji w Globalnie Zharmonizowanym Systemie Klasyfikacji i Oznakowania Chemikaliów. System ten określa dwie kategorie rakotwórcze:

- kategoria 1 - substancje o znanym lub domniemanym działaniu rakotwórczym,
- kategoria 2 - substancje podejrzewane o działanie rakotwórcze.

W kategorii 1 wyróżnia się podkategorie; w podkategorii 1A wiedza opiera się w dużej mierze na działaniu wobec człowieka, w podkategorii 1B wiedza opiera w dużej mierze się na działaniu wobec zwierząt [179]. DEHP został zaliczony do grupy priorytetowych zanieczyszczeń wody przez EPA oraz Chińskie Centrum Monitoringu Środowiska [180]. W efekcie DEHP został zakazany w zabawkach, artykułach pielęgnacyjnych, kosmetykach i wyrobach medycznych [181-184].

1.3.6. Bromowane środki zmniejszające palność

Spośród środków zmniejszających palność (FR), duży udział stanowią bromowane FR (BFR). Powodem tego jest ich niższa cena i większa odporność na rozkład termiczny w porównaniu z FR fosforoorganicznymi, nieorganicznymi czy zawierającymi azot.

Spośród BFR, tetrabromobisfenol A (TBBPA) stanowi około 60% całkowitego rynku BFR [185]. TBBPA jest szeroko stosowany w produktach komercyjnych, takich jak urządzenia elektroniczne, tkaniny, płyty, meble i materiały budowlane [186]. TBBPA nie ulega łatwo rozkładowi przez co jest związkiem trwałym w środowisku [187]. Jednak, w przeciwieństwie do innych BFR, takich jak heksabromocyklododekan i PBDE, TBBPA stosowany jest głównie jako reaktywny BFR kowalencyjnie związany z polimerem, co może

wyjaśniać jego stosunkowo niskie stężenia w różnych elementach środowiska naturalnego [188].

TBBPA uznawany jest za związek toksyczny dla organizmów wodnych [189,190], ponieważ zaburza działanie układu hormonalnego, hormonu tarczycy i funkcji neurobehawioralnych przy długotrwałym narażeniu [191]. Jednak UE i WHO wykazały, że TBBPA nie powoduje znaczącego zagrożenia dla zdrowia ludzi [192], co związane jest jego z niską toksycznością ostrą i stosunkowo krótkim czasem wydalania z organizmu [193]. Niemniej jednak związek ten jest nadal uważany za stanowiący potencjalne zagrożenie dla zdrowia ludzi [192].

1.3.7. Związki dioksynopodobne

Wśród TZO akumulowanych przez organizmy żywe, związki dioksynopodobne (DLC) obejmują PCDD (7 spośród 75 kongenerów), PCDF (10 spośród 135 kongenerów) i PCB (4 non-orto podstawione i 8 mono-orto-podstawionych kongenerów) [194]. Związki te charakteryzują się zbliżoną strukturą i toksycznością do 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioksyny.

DLC gromadzą się głównie w tkance tłuszczowej i mogą w niej być zakumulowane przez wiele lat ze względu na wysoką lipofilowość i odporność na biodegradację [195].

Behawioralne odpowiedzi organizmu, takie jak aktywność ruchowa lub zdolność chwytania zdobyczy są zazwyczaj wrażliwe na niski poziom różnych substancji zanieczyszczających środowisko (w tym związków z grupy OCP i PCB), co może mieć duże znaczenie ekologiczne ze względu na zmianę sprawności, wzrostu, kompetencji migracyjnych i sukcesu rekrutacyjnego na poziomie populacji [196].

Zwierzęta narażone na wysokie dawki DLC wykazują zahamowanie wzrostu, upośledzenie zdolności chwytania zdobyczy, deformacje twarzoczaszki, obrzęk i krwawienia. Może dojść nawet do zgonu [197-202]. DLC wykazują również działanie embriotoksyczne [203].

Ludzie narażeni są na DLC głównie poprzez spożycie skażonych produktów zwierzęcych. U kobiet w ciąży może dojść do przekazywania tych związków poprzez łożysko do tkanek i krwi pępowinowej płodu [204].

1.3.8. Związki endokrynnie czynne

Istnieje coraz więcej dowodów wskazujących możliwość zakłócania hormonalnych szlaków metabolicznych przez zanieczyszczenia chemiczne - tak zwane związki endokrynnie czynne (EDC), które wkraczają w obszar działania hormonów endogennych [205]. Pozostałości farmaceutyczne wydalone bezpośrednio przez zwierzęta mogą dotrzeć do gleby. Bardziej rozległe zanieczyszczenie gleby jest wynikiem stosowania nawozów zwierzęcych [206]. Chociaż niewiele jest dostępnych informacji naukowych na temat potencjalnych negatywnych oddziaływań ECD na zdrowie człowieka, to problem pojawia się, ponieważ wykazano, że ich obecność w środowisku na bardzo niskich poziomach wykazuje negatywne skutki wśród gatunków dzikich zwierząt, a także u zwierząt laboratoryjnych [207]. Wiadomo, że kortykosteron wywołuje skutki behawioralne u szczurów [208].

Znaczna ilość substancji zanieczyszczających środowisko, takich jak hormony endogeniczne, okazały się być obecne w ilościach fizjologicznych (estrogen 0,4-8,4 ng/g suchej masy i testosteron 11-115 ng/g suchej masy) w roślinach sałaty [209]. Związki te mogą powodować problemy rozrodcze poprzez zmniejszenie liczby i jakości plemników, zwiększając liczbę jąder komórek rozrodczych i powodując raka piersi u mężczyzn i kobiet, wnetrostwo, spodziewstwo, poronienia, endometriozę, zaburzenia płodności, nieregularności cyklu miesięczkowego i niepłodność [210-214]. Mało jest jednak danych na temat pobierania sterydów przez rośliny [215].

Przyjmuje się również, że hormony steroidowe inne niż bezpośrednio związane z reprodukcją mogą również stanowić zagrożenie dla organizmów żywych [216]. Zaliczane są do nich m.in. syntetyczne glikokortykoidy. Glikokortykoidy regulują metabolizm energetyczny, funkcje immunologiczne i reakcję na stres. Zakłócone działanie glukokortykoidów u ludzi wiąże się z licznymi chorobami, w tym osteoporozą, zaburzeniami rozwoju, otyłością, cukrzycą typu 2, chorobami sercowo-naczyniowymi, chorobami zapalnymi i chorobami autoimmunologicznymi [217]. Jak tylko hormony steroidowe zostają wyprodukowane w nadnerczach, są natychmiast uwalniane do osocza; tylko bardzo mała ich ilość jest przechowywana. Ludzkie nieczystości (ekskrementy) przekazywane są następnie bezpośrednio do kanalizacji miejskiej i transportowane do oczyszczalni ścieków. Ilość glukokortykoidów uwalnianych z moczem jest rzędu 25 $\mu\text{mol/l}$. Pomimo rozcieńczenia w środowisku, ciągła podaż tych związków w czasie może doprowadzić do stosunkowo wysokich stężeń lub długotrwałego narażenia przewlekłego [218,219]. Znaczenie kontroli obecności tych hormonów w osadzie ściekowym, ściekach, a nawet w wodzie słodkiej

wzrasta, ponieważ zanieczyszczenia te mogą wejść do łańcucha pokarmowego i powodować negatywne skutki także dla organizmów wyższych.

1.4. Związki nieznane i potencjalnie niebezpieczne

W środowisku obecnych jest wiele różnych związków, które albo nie zostały zidentyfikowane, albo dla których nie przeprowadzono badań dotyczących wpływu na środowisko. Wiele tych związków tworzy się w wyniku rozkładu związków już poznanych i rutynowo badanych.

Związki organiczne w środowisku mogą ulegać licznym reakcjom chemicznym i biologicznym. Główne szlaki przemian tych związków w glebie obejmują m.in.:

- adsorpcję na ziarnach gleby i jej komponentach,
- odparowanie,
- degradację: przez mikroorganizmy, chemiczną i fotochemiczną,
- odciekanie do wód gruntowych,
- spływy i erozja do wód powierzchniowych,
- pobieranie przez makro- i mikroorganizmy,
- pobieranie przez rośliny.

W efekcie powstają związki charakteryzujące się zróżnicowaną strukturą.

Nieliczne ze związków organicznych można uznać za nie ulegające degradacji. Mikroorganizmy zasiedlające środowisko wykorzystują różne związki organiczne jako źródła węgla. Względnie szybkiej degradacji ulegają związki fenolowe, ftalany, naftaleny i azotowe związki organiczne. Wolniejszej degradacji mogą ulegać związki aromatyczne, związki z grupy PCB, halogenowane etery i halogenowane związki aromatyczne [220].

Proces degradacji związków z grupy PCB obejmuje dwa główne etapy metaboliczne:

1) beztlenowe redukcyjne odchlorowanie, podczas którego związki z grupy PCB są przekształcane w kongenery o niższej zawartości chloru;

2) aerobowy rozkład struktury bifenyli do kongenerów o niższej zawartości chloru (zawierających mniej niż pięć atomów chloru), w wyniku czego następuje powstanie chloro-HOPDA (chlorowanego kwasu 2-hydroksy-6-okso-6-fenylheksa-2,4-dienowego) i kwasu chlorobenzoowego, otwarcie pierścienia i potencjalnie całkowita mineralizacja [221].

Szlaki degradacji przez różne gatunki bakterii, nawet tego samego rodzaju, różnią się. Związek p-hydroksybenzoan jest metabolizowany przez *Rhizobium leguminosarum*,

R. phaseoli i *R. trifolii* do protokatechuanu, który jest rozkładany przez 3,4-dioksygenazę protokatechuanową poprzez szlak orto, natomiast *R. japonicum* rozkłada p-hydroksybenzoesan do katecholu, który jest rozkładany przez 1,2-dioksygenazę katecholową [222].

Bakterie *Sinorhizobium* sp. C4 posiadają zdolność degradacji fenantrenu. Zidentyfikowanych zostało 16 pośrednich metabolitów powstających w tym procesie [223].

Szlaki przemian związków organicznych zachodzących podczas procesu degradacji są jedynie częściowo poznane.

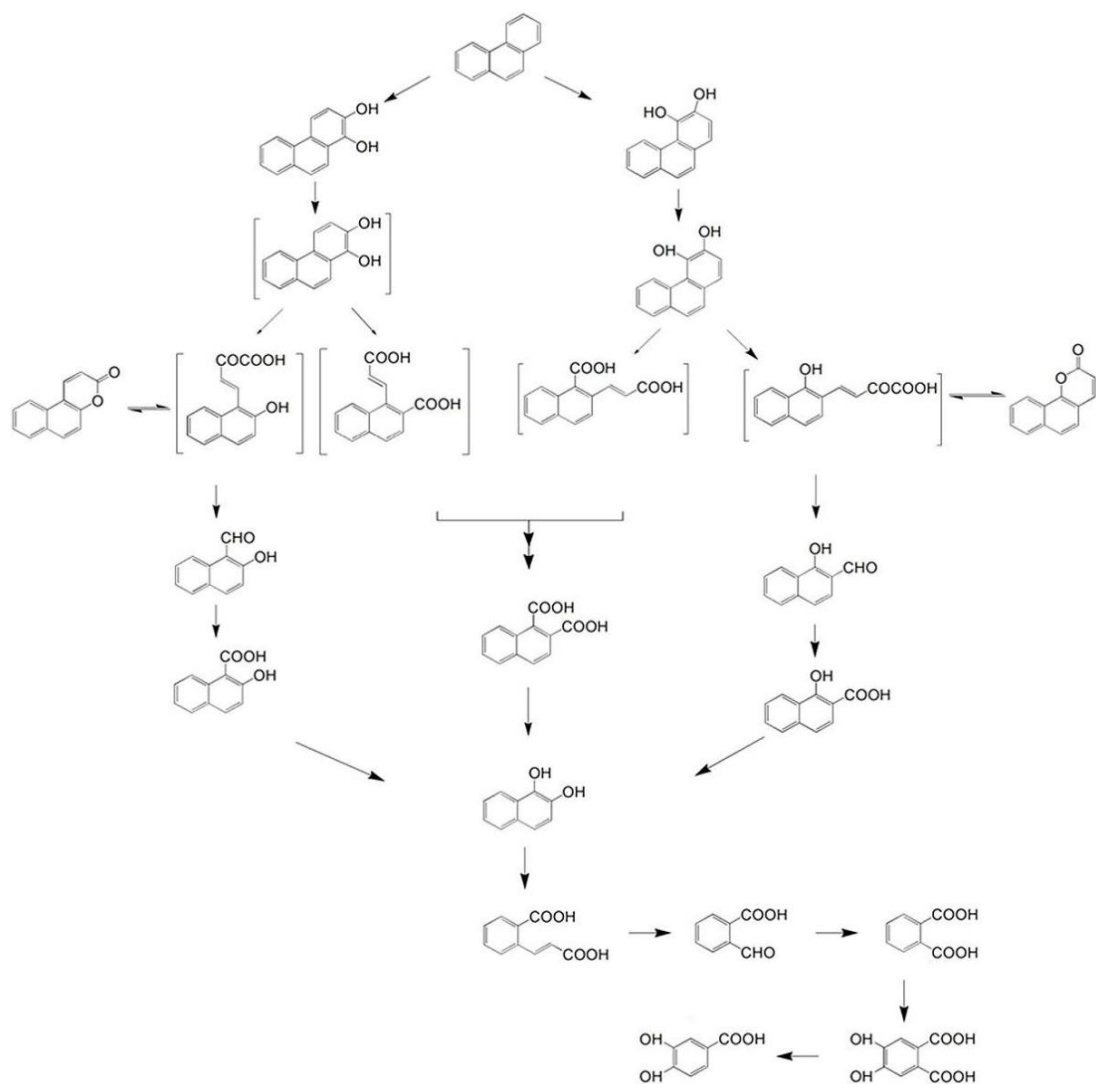
Schemat proponowanych szlaków rozkładu dwóch związków z grupy WWA tylko przez bakterie z rodzaju *Rhizobium* przedstawiono na Rysunkach 1 oraz 2. Struktury zaznaczone w nawiasach przedstawiają hipotetyczne metabolity.

Przedstawione na Rysunkach 1 oraz 2 struktury powstają w wyniku przemian dwóch związków tylko przez jeden rodzaj bakterii. W środowisku oprócz bakterii występują miliony mikroorganizmów zdolnych do degradacji związków organicznych. Jak wspomniano, oprócz biologicznej, wyróżniamy również chemiczną i fotochemiczną degradację związków. W efekcie tych przemian w środowisku powstają tysiące związków organicznych o nieznanej strukturze, a tym samym o nieznanym oddziaływaniu na organizmy żywe.

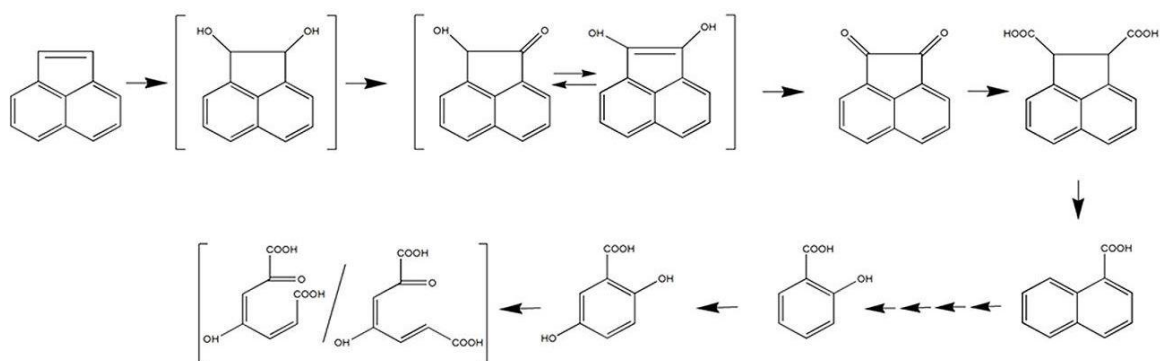
Mikroorganizmy mogą wytwarzać szeroką gamę LZO, a znaczna część tych związków uwalnianych z gleby wydaje się być pochodzenia mikrobiologicznego [225]. Chociaż rośliny są prawdopodobnie dominującym źródłem biogenych LZO w ekosystemach lądowych [226], bakterie glebowe i grzyby są w stanie wytworzyć szereg różnorodnych LZO, w tym wiele takich, które nie są zwykle wytwarzane przez rośliny [227].

Wyniki przeprowadzonych badań sugerują, że mikroorganizmy znajdujące się w różnych glebach mogą produkować szerokie spektrum LZO, zarówno w obszarze rodzaju substancji, jak i ich ilości [228,229]. Takie różnice mogą być wynikiem właściwości gleby, charakterystyki populacji drobnoustrojów, biomasy drobnoustrojów, właściwości źródła węgla, stanu gleby odnośnie potencjału redoks, dostępności składników odżywczych i poziomu wilgotności [230,231].

Jednak zaskakująco mało badań dotyczy wytwarzania LZO przez bakterie glebowe i grzyby. W rezultacie, wiadomo stosunkowo niewiele o rodzajach i ilości LZO uwalnianych przez drobnoustroje glebowe i różnicach w sposobie wytwarzania tych związków w poszczególnych rodzajach gleb. Ponieważ produkcja niemetanowych LZO przez mikroorganizmy glebowe nie została dobrze zbadana, nie można obecnie przewidzieć, jak



Rysunek 1. Schemat rozkładu fenantrenu przez bakterie z rodzaju *Rhizobium* [223].



Rysunek 2. Schemat rozkładu acenaftyleny przez bakterie z rodzaju *Rhizobium* [224].

specyficzne cechy biotyczne i abiotyczne gleby wpływają na rodzaj i ilość uwolnionych LZO z gleb [232].

Niezależnie od procesów degradacji czy produkcji związków obecnych w środowisku przez mikroorganizmy, co roku ponad 1000 nowych związków pojawia się w środowisku ze względu na intensyfikację działań przemysłowych. Nowe związki organiczne pojawiają się w środowisku w wyniku reakcji syntezy przeprowadzanych w wielu laboratoriach oraz stosowania nowych typów związków na skalę przemysłową [5].

W efekcie, w środowisku mogą się znaleźć np. aktywne składniki farmaceutyków, dodatki zwiększające trwałość produktów, dodatki do żywności (w tym wydłużające okres ważności, poprawiające wygląd, smak, zapach, itp.), aktywne składniki nawozów, w tym pestycydów, związki powierzchniowo czynne, które wraz z produktami ich rozkładu stanowią poważną, niezidentyfikowaną, a więc potencjalnie niebezpieczną dla życia i zdrowia organizmów żywych, w tym człowieka, grupę ksenobiotyków.

2. Gospodarka odpadami jako źródło zanieczyszczeń środowiska

Zanieczyszczenie środowiska w wyniku działalności człowieka stale rośnie. Niemal każde przedsięwzięcie człowieka wiąże się z wpływem na środowisko, a rodzaj i wielkość tego oddziaływania zależy od rodzaju przedsięwzięcia. Jednym z przedsięwzięć znacząco oddziałujących na środowisko jest gospodarka odpadami.

Odpadem nazywany każdy produkt, surowiec czy materiał, który nie jest zagospodarowany i nie ma określonego przeznaczenia [233]. Gospodarka odpadami jest złożonym procesem, w skład którego wchodzi zbiórka odpadów, ich transport, odzysk oraz unieszkodliwianie, jak również nadzór nad tymi działaniami i miejscami składowania odpadów. Proces unieszkodliwiania odpadów, mający na celu doprowadzenia ich do stanu, w którym nie stwarzają zagrożenia dla życia i zdrowia ludzi oraz środowiska, może przebiegać poprzez poddanie odpadów procesom przekształceń fizycznych, chemicznych lub biologicznych.

Odpowiednie zarządzanie odpadami ma istotne znaczenie dla zdrowia publicznego, dobrobytu i zrównoważonego rozwoju [234].

2.1. Gospodarka odpadami na przestrzeni lat

Idea unieszkodliwiania odpadów jest niewiele młodsza od samego procesu generowania odpadów. Już w starożytności (9000-8000 r. p.n.e.) ludzie nauczyli się składować resztki nie nadające się do spożycia poza terenem swojej osady. Odpady zbierane były w glinianych naczyniach i wynoszone bądź wrzucane do dołów w ziemi, które raz na jakiś czas były czyszczone. [235]. Niekiedy odpady, takie jak mocz i odchody, surowce organiczne powstające w gospodarstwach domowych i wyniku działalności rzemieślniczej, wyrzucane były bezpośrednio na ulice bądź puste place [236]. Część odpadów wykorzystywano do skarmiania zwierząt, natomiast zakopywane w ziemi odpady służyły jako kompost.

Datuje się, że w roku 1388 w Anglii, Parlament Angielski zakazał wyrzucania odpadów do rowów i kanałów [237]. W roku 1657 w Nowym Amsterdamie (obecnie Manhattan) ustanowiono prawo zakazujące wyrzucania odpadów na ulice. Pierwsza odnotowana w Londynie strategia zarządzania odpadami miała miejsce w roku 1751 [238]. Zaproponowana przez Corbyna Morrisa strategia zakładała wprowadzenie pewnych dość radykalnych kroków:

- zintegrowana strategia zarządzania odpadami w całym Londynie,
- wywożenie odpadów do odpowiednich miejsc z dala od miasta,
- składowanie odpadów w dół rzeki Tamizy,
- wykorzystanie odpadów do polepszania gruntów.

W efekcie zaczęły powstawać składowiska, na których deponowano wszelkiego typu odpady.

Znaczący postęp w obróbce odpadów stałych stanowiła budowa pierwszej w Anglii spalarni odpadów w 1874 roku [239]. Fakt ten był szczególnie istotny w historii gospodarowania odpadami, ponieważ w roku 1889 w Waszyngtonie, Inspektor zdrowia poinformował, że w kraju zaczyna brakować miejsc odpowiednich do składowania odpadów. Zdano sobie sprawę z ilości odpadów oraz konieczności redukcji ich ilości. Zaczęły powstawać spalarnie, zakłady redukcji odpadów, a już w 1896 roku wprowadzony został wymóg segregacji odpadów powstających w gospodarstwach domowych na 1) odpady żywnościowe, 2) pyły i popioły, 3) odpady suche.

Na początku XX wieku, 15% dużych miast amerykańskich spalało odpady stałe. Jednak nawet wtedy większość największych miast nadal stosowała prymitywne metody unieszkodliwiania, tak jak otwarte wysypiska odpadów na lądzie oraz w wodzie [239].

W 1905 roku w Nowym Jorku spalarnia odpadów została wykorzystana do produkcji energii elektrycznej do oświetlenia Williamsburg Bridge.

2.2. Gospodarka odpadami w Polsce – uregulowania prawne

Żadne dwa kraje nie charakteryzują się identycznym ustrojem politycznym, polityką przemysłową, głównym rodzajem przemysłu, geografią i sposobem rozwiązywania problemu odpadów [234]. Obecne przepisy ochrony środowiska w różnych krajach stanowią zbiór ich własnych zestawów zasad [240]. Tak więc i proces gospodarki odpadami różni się w poszczególnych krajach.

W Polsce większość odpadów komunalnych podlega unieszkodliwianiu poprzez składowanie ich na składowiskach odpadów [241,242]. Przez wiele lat nie istniały żadne uregulowania prawne dotyczące wyboru miejsca, konstrukcji i monitoringu składowisk odpadów. W latach 70. i 80. XX wieku obiekty te najczęściej lokalizowane były w wyrobiskach po eksploatacji żwiru lub gliny, bez żadnego systemu uszczelnień zapobiegających negatywnemu oddziaływaniu składowanych odpadów na środowisko. 27 czerwca 1997 została ogłoszona ustawa *o odpadach* (Dz.U. Nr 96, poz. 592), według której decyzję o pozwoleniu na budowę składowiska odpadów podejmował organ administracji architektoniczno-budowlanej wspólnie z wojewodą i państwowym wojewódzkim inspektorem sanitarnym. Ustawa ta wprowadziła dodatkowo szereg wymagań, jakie musiały być spełnione, by składowisko odpadów mogło powstać. Na osoby zakładające składowisko odpadów nałożony został obowiązek zapewnienia ochrony życia i zdrowia ludzi, ochrony środowiska oraz ochrony uzasadnionych interesów osób trzecich, a także określenia sposobu i terminu rekultywacji terenu składowiska. Ustawa ta nie była jednak zbieżna z postanowieniami dyrektyw UE dotyczącymi gospodarki odpadami i ze względu na przystąpienie Polski do UE w 2004 roku musiała zostać uchylona.

27 kwietnia 2001 ogłoszona została kolejna ustawa *o odpadach* (Dz.U. Nr 62, poz. 628), w której wdrożone zostały dyrektywy Wspólnoty Europejskiej: Dyrektywa 1999/31/WE z dnia 36 kwietnia 1999 r. w sprawie składowania odpadów oraz Dyrektywa Rady 75/442/EWG z dnia 15 lipca 1975 r. w sprawie odpadów. Ustawa ta była kilkakrotnie zmieniana.

14 grudnia 2012 r. ogłoszona została nowa ustawa *o odpadach* (Dz.U. 2013 nr 0 poz. 21), która obowiązuje do dzisiaj. W prawodawstwie polskim jest ona ustawą nadrzędną,

regulującą zasady gospodarki odpadami w zakresie zapobiegania powstawaniu odpadów, ich wykorzystania, unieszkodliwiania i składowania. W ciągu ostatnich dwóch lat, ustawa ta została dwukrotnie zmieniona.

Innymi aktami prawnymi regulującymi kwestie gospodarki odpadami w Polsce są:

- Ustawa z dnia 13 czerwca 2013 r. o *gospodarce opakowaniami i odpadami opakowaniowymi* (Dz.U. 2013 poz. 888),
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 30 kwietnia 2013 r. w *sprawie składowisk odpadów* (Dz.U. 2013 nr 0 poz. 523),
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 15 maja 2012 r. w *sprawie wzorów sprawozdań o odebranych odpadach komunalnych, odebranych nieczystościach ciekłych oraz realizacji zadań z zakresu gospodarowania odpadami komunalnymi* (Dz.U. 2012 nr 0 poz. 630),
- Ustawa z dnia 10 lipca 2008 r. o *odpadach wydobywczych* (Dz.U. 2008 nr 138 poz. 865),
- Ustawa z dnia 13 września 1996 r. o *utrzymaniu czystości i porządku w gminach* (Dz.U. 1996 nr 132 poz. 622) z późniejszymi zmianami,
- Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. *Prawo ochrony środowiska* (Dz.U. 2001 nr 62 poz. 627), określająca zasady ochrony środowiska przed odpadami, powszechnego dostępu do informacji i działań związanych z ochroną środowiska, udzielania pozwoleń na emisję do środowiska oraz opłaty za korzystanie ze środowiska.

2.3. Analiza stanu gospodarki odpadami w Polsce

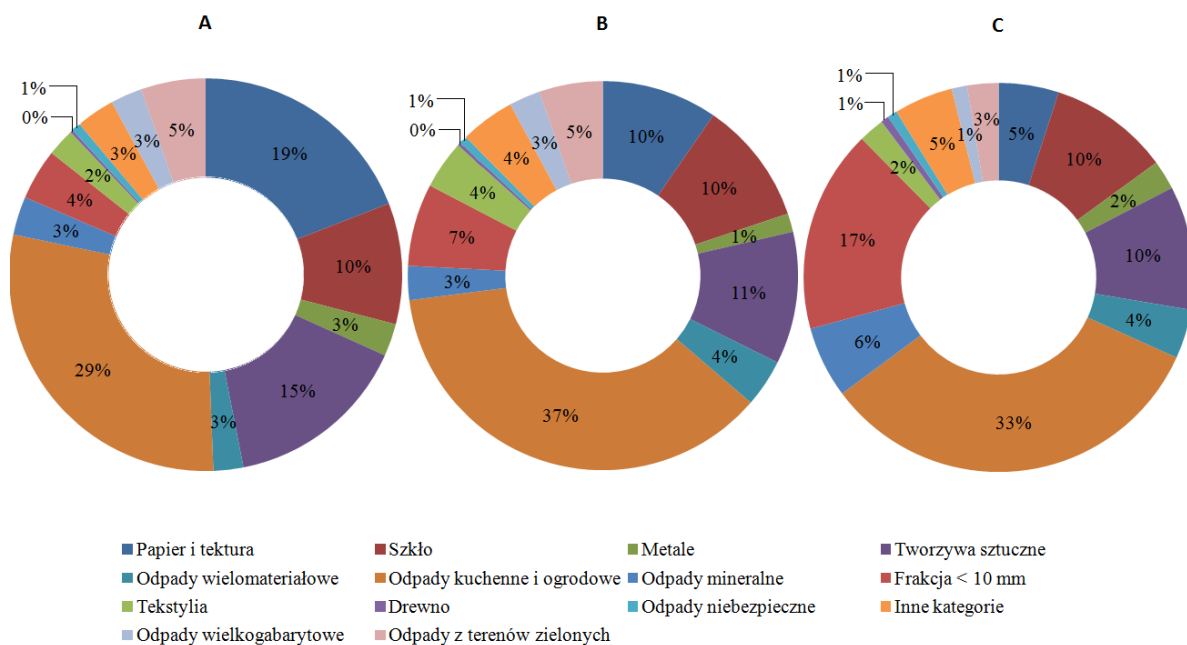
Ilość zbieranych odpadów komunalnych w Polsce wynosi ok. 10 mln ton. Bilans odpadów komunalnych wytworzonych w Polsce w 2004 r. i 2008 r. przedstawiono w Tabeli 4. Na podstawie danych z tabeli można zauważyć, że w przypadku niektórych rodzajów odpadów nastąpił spadek masy ich generowania, zwłaszcza papieru i tektury, odpadów wielomateriałowych oraz metali, co wynikać może m.in. z masowej emigracji bądź wzrostu świadomości ekologicznej Polaków [243].

Zgodnie z obowiązującym prawem, każdy właściciel nieruchomości zobowiązany jest do podpisania umowy na odbieranie odpadów komunalnych. Na podstawie danych dotyczących masy wytworzonych odpadów w 2008, najwięcej odpadów komunalnych

Tabela 4. Odpady komunalne wytworzone w Polsce (w tys. ton) w 2004 r. i 2008 r. [243].

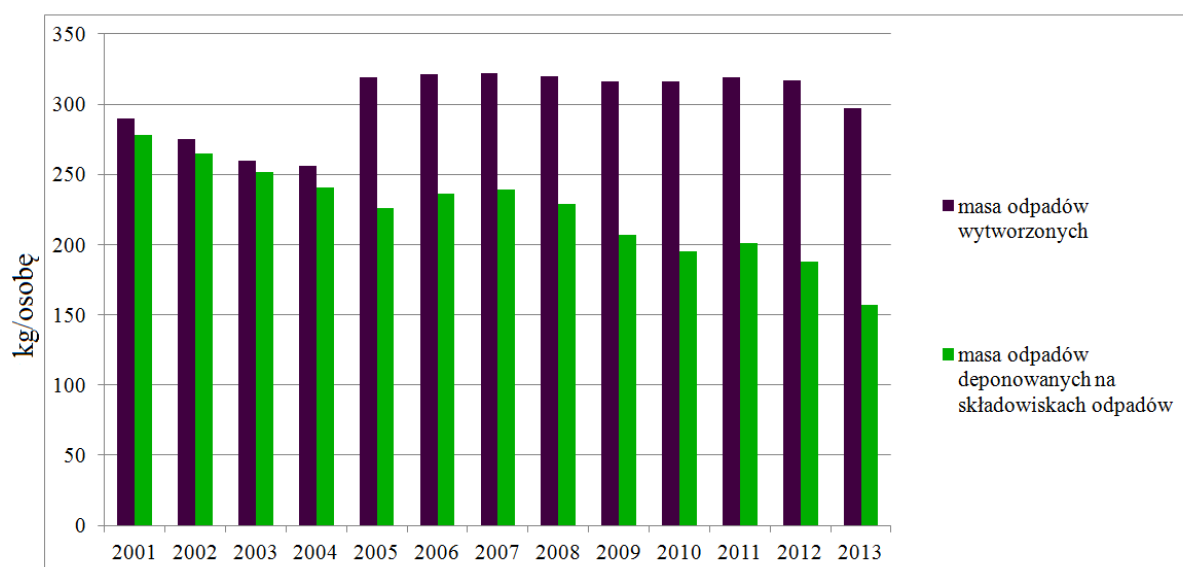
Lp.	Rodzaj odpadów	Masa wytworzonych odpadów		Wzrost: 2008 r. w stosunku do 2004 r.,
		2004 r.	2008 r.	
1	Papier i tektura	2181	1520,5	-660,5
2	Szkło	962	1216,3	254,3
3	Metale	531	279,0	-252,0
4	Tworzywa sztuczne	1560	1533,6	-26,4
5	Odpady wielomateriałowe	711	401,2	-309,8
6	Odpady kuchenne i ogrodowe	2850	3888,6	1038,6
7	Odpady mineralne	1472	467,9	26,6
8	Fracja < 10 mm		1030,7	
9	Tekstylia	174	325,8	151,8
10	Drewno	192	44,8	-147,2
11	Odpady niebezpieczne	93	89,4	-3,6
12	Inne kategorie	251	485,7	234,7
13	Odpady wielkogabarytowe	499	268,3	-230,7
14	Odpady z terenów zielonych	326	549,4	223,4
Razem		11802	12101	299,0

generowanych jest w dużych miastach (pow. 50 tys. mieszkańców), natomiast najmniej w małych miastach (Rysunek 3).



Rysunek 3. Skład morfologiczny odpadów komunalnych wytworzonych w dużych miastach, tj. liczących powyżej 50 tys. mieszkańców (A), małych miastach, tj. liczących poniżej 50 tys. mieszkańców (B) oraz na terenach wiejskich (C) w 2008 r.

Składowanie odpadów jest głównym sposobem unieszkodliwiania stałych odpadów komunalnych w wielu regionach świata od dziesięcioleci. Również w Polsce większość odpadów podlega składowaniu. Na Rysunku 4 przedstawiono masę odpadów deponowanych na składowiskach wraz z informacją dotyczącą masy wytwarzanych odpadów. Od momentu przystąpienia Polski do UE, ilość składowanych odpadów zaczęła maleć. Masa odpadów deponowanych na składowiskach w 2005 roku, w porównaniu do roku 2004, zmniejszyła się o prawie 25%. W 2013 na składowiska odpadów trafiło około 53% odpadów. Dla porównania, do roku 2004 na składowiska trafiało około 95% odpadów.



Rysunek 4. Masa odpadów komunalnych wytworzonych oraz zdeponowanych na składowiskach odpadów w przeliczeniu na osobę w Polsce w latach 2001-2013 [244].

W 2005 roku w Polsce były 764 składowiska odpadów komunalnych [245]. Ze względu na zmiany w polskim prawie oraz dyrektywy UE, składowiska nie spełniające odpowiednich warunków musiały być zamknięte do 2009 roku. Stan legalnych składowisk odpadów na dzień 31 grudnia 2009 r. w Polsce wyniósł 520, z wyłączeniem składowisk zamkniętych [246]. Ilość składowisk odpadów w poszczególnych województwach przedstawiono w Tabeli 5.

Dla porównania w Szwecji (liczba ludności 9,6 mln) istnieje 6000 starych składowisk odpadów o średniej wielkości 8000 m² (łącznie 4800 ha) [247], w Holandii (liczba ludności 16,8 mln) około 3800 składowisk o łącznej powierzchni 9000 ha [248], w Finlandii (5,4 mln mieszkańców) około 1600 składowisk. W 1995 roku w krajach UE 68% odpadów (141 mln

Tabela 5. Wykaz składowisk odpadów w poszczególnych województwach w roku 2005 i 2009 [245,246].

Lp.	Województwo	Ilość składowisk odpadów w roku 2005	Ilość składowisk odpadów w roku 2009
1	dolnośląskie	62	41
2	kujawsko-pomorskie	37	29
3	lubelskie	109	58
4	lubuskie	29	19
5	łódzkie	60	26
6	małopolskie	35	30
7	mazowieckie	94	38
8	opolskie	44	26
9	podkarpackie	47	23
10	podlaskie	19	39
11	pomorskie	55	37
12	śląskie	39	30
13	świętokrzyskie	10	12
14	warmińsko-mazurskie	11	16
15	wielkopolskie	61	57
16	zachodniopomorskie	52	39

ton) było składowanych. W 2009 roku w tych samych krajach ilość składowanych odpadów zmalała do 96 mln ton (38%), a w 2014 roku do niecałych 66 mln ton (27,5%) [249,250].

2.4. Współczesne zakłady utylizacji odpadów

Limity na składowanie biodegradowalnych materiałów organicznych i redukcja emisji gazów cieplarnianych ustalone przez UE stanowią zachętę do nowych wyzwań w zakresie gospodarki odpadami: wykorzystanie procesów przemysłowych do jednoczesnego utylizowania odpadów i produkcji energii lub surowców z materiałów nie nadających się już do użytku [251].

Współczesne zakłady utylizacyjne lub Regionalne Instalacje Przetwarzania Odpadów Komunalnych (RIPOK), które wyeluowały z dawnych składowisk odpadów, są jednymi z trudniejszych obszarów dla oceny jakości środowiska. Oprócz funkcji składowiska odpadów zarządzają wieloma procesami gospodarki odpadami, wśród których należy wymienić:

- segregację odpadów,
- kompostowanie,

- przeróbkę odpadów budowlanych,
- demontaż odpadów wielkogabarytowych,
- magazynowanie odpadów niebezpiecznych,
- odgazowywanie kwater składowania odpadów,
- termiczną utylizację (spalanie odpadów)

W Tabeli 6 przedstawiono wykaz instalacji do zagospodarowania odpadów komunalnych innych niż składowiska odpadów, natomiast w Tabeli 7 przedstawiono liczbę instalacji do zagospodarowania odpadów komunalnych, z wyłączeniem składowisk odpadów w poszczególnych województwach.

Tabela 6. Wykaz instalacji do zagospodarowania odpadów komunalnych w Polsce (poza składowiskami) wg stanu na dzień 31 grudnia 2009 r. [246].

Lp.	Rodzaj instalacji	Liczba instalacji ogółem	Suma mocy przerobowych w tys. ton
1	Kompostownie odpadów zielonych i selektywnie zbieranych odpadów organicznych (roślinnych i zwierzęcych)	90	602,3
2	Sortownie selektywnie zbieranych rodzajów odpadów komunalnych	86	548,3
3	Sortownie zmieszanych odpadów komunalnych	36	581,7
4	Sortownie odpadów komunalnych – zmieszanych i selektywnie zbieranych	51	1097,1
5	Spalarnie odpadów komunalnych	1	42,0
6	Zakłady fermentacji	3	51,5
7	Zakładów mechaniczno-biologicznego przetwarzania zmieszanych odpadów komunalnych z wyłączeniem zakładów produkujących paliwo alternatywne	11	411,7
Razem		278	3334,6

Z powyższych danych wynika, że w kraju istnieje niewystarczająca infrastruktura do zagospodarowania odpadów komunalnych, w tym ulegających biodegradacji.

Dyrektywa 1999/31/WE z dnia 36 kwietnia 1999 r. w sprawie składowania odpadów zobowiązuje kraje europejskie do zmniejszenia ilości składowanych odpadów komunalnych ulegających biodegradacji do 35% do roku 2016 (w stosunku do roku 1995), co ma na celu zmniejszenie problemu emisji gazów cieplarnianych. Kompostowanie okazuje się być jednym z najbardziej skutecznych i efektywnych sposobów zarządzania tymi odpadami, zarówno z ekonomicznego, jak i ekologicznego punktu widzenia. Proces kompostowania zmniejsza toksyczność, na przykład poprzez zmniejszenie stężenia większości pestycydów [252]

Tabela 7. Rodzaj i ilość instalacji gospodarki odpadami komunalnymi, z wyłączeniem składowisk odpadów, w poszczególnych województwach (stan na dzień 31 grudnia 2009 r.) [243,246].

Nazwa województwa	Kompostownie odpadów zielonych i selektywnie zbieranych odpadów organicznych	Zakłady fermentacji	Zakłady mechaniczno-biologicznego przetwarzania zmieszanych odpadów komunalnych	Sortownie selektywnie zbieranych rodzajów odpadów komunalnych	Sortownie zmieszanych odpadów komunalnych	Sortownie odpadów komunalnych – zmieszanych i selektywnie zbieranych	Spalarnie odpadów komunalnych
dolnośląskie	6	1	-	5	7	3	-
kujawsko-pomorskie	9	-	-	1	3	3	-
lubelskie	3	-	1	7	-	5	-
lubuskie	2	-	1	3	-	3	-
łódzkie	5	-	-	2	-	5	-
małopolskie	7	-	-	5	8	1	-
mazowieckie	11	2	4	7	-	1	1
opolskie	1	-	-	9	4	-	-
podkarpackie	3	-	1	10	2	2	-
podlaskie	1	-	1	2	-	1	-
pomorskie	10	-	-	5	-	5	-
śląskie	12	-	-	7	-	14	-
świętokrzyskie	1	-	2	7	4	2	-
warmińsko-mazurskie	-	-	-	5	4	1	-
wielkopolskie	16	-	1	10	4	3	-
zachodniopomorskie	4	-	-	1	-	2	-

i innych zanieczyszczeń organicznych obecnych w surowcach. Kompostowanie także zmniejsza objętość i zawartość wilgoci w odpadach i przekształca je w użyteczne źródła materii organicznej do stosowania w rolnictwie, przyczyniając się do poprawy jakości gleby i efektywnego wykorzystania zasobów [253]. W Niemczech, ponad 7,6 miliona ton bioodpadów rocznie przekształcanych jest na kompost, który może być wykorzystany jako nawóz w rolnictwie [254].

Spalanie odpadów przyczynia się nie tylko do redukcji objętości odpadów i zwolnienia w ten sposób ograniczonego miejsca na składowiskach odpadów. Spalarnia odpadów może stanowić dodatkowe źródło energii. Istnieje ponad 200 zakładów przekształcających odpady w energię w 14 krajach europejskich, obsługujących około 23% odpadów komunalnych w tych krajach, a 89 tego typu zakładów działa w 27 stanach w USA [234,255]. W 2012 roku, biomasa i odpady z różnych źródeł stanowiły dwie trzecie całej produkcji energii odnawialnej w Unii Europejskiej [256].

Popiół ze spalania może stanowić cenny materiał dla krajów, które mają ograniczone zasoby naturalne [257].

W dniu 2 lipca 2014 roku Komisja Europejska przyjęła wniosek legislacyjny w sprawie przeglądu recyklingu i innych celów związanych z odpadami [258]. Celem wniosku jest zwiększenie recyklingu i stworzenie w Europie gospodarki okrężnej. Koncepcja gospodarki okrężnej zakłada minimalizację wpływu tworzonych produktów na środowisko poprzez taki wybór składników i projektowanie, które umożliwią ich ponowne wykorzystanie. Zgodnie z projektem, recykling i przygotowanie do ponownego użycia odpadów komunalnych muszą być zwiększone do 70% do roku 2030. Wartością docelową dla odpadów opakowaniowych jest 80% [259].

Procesy gospodarowania odpadami obsługiwane przez zakłady utylizacji odpadów pociągają za sobą konieczność określenia składu masy odpadów. Informacje na temat składu odpadów są potrzebne do różnych celów, począwszy od konieczności monitorowania procesu recyklingu materiałowego, poprzez podejmowanie decyzji dotyczących sposobu utylizacji odpadów, rozwój lokalnych systemów gospodarki odpadami, aż do planowania kampanii informacyjnych. Co więcej, badania składu odpadów mogą być wykorzystane do projektowania składowisk, identyfikacji źródeł pochodzenia każdego elementu odpadów, oszacowania fizycznych, chemicznych, biologicznych i termicznych właściwości odpadów, a także do badania różnic w składzie odpadów pochodzących z różnych systemów zbiórki [260,261]. Określenie składu odpadów jest więc niezbędne dla prawidłowego funkcjonowania zakładów utylizacji odpadów.

W Europie badania dotyczące składu odpadów zostały przeprowadzone m.in. w Danii [262,263], Finlandii [264], Grecji [265], Holandii [266], Macedonii [267], Norwegii [268], Polsce [269], Szwecji [270], Szwajcarii [271] oraz Wielkiej Brytanii [272,273]. Jednak w wielu krajach nie ma standaryzowanej metody badań składu odpadów dla tego typu badań.

Skład morfologiczny zmieszanych odpadów komunalnych w Polsce w 2015 r. przedstawiono w Tabeli 8, natomiast masę frakcji selektywnie zebranych i udział procentowy frakcji selektywnie zebranych w ogólnej masie odpadów w 2013 roku przedstawiono w Tabeli 9.

Tabela 8. Skład morfologiczny zmieszanych odpadów komunalnych w Polsce (stan na 2015 r.) [274].

Lp.	Rodzaj odpadów	Udział procentowy [%]
1	Odpady organiczne pozostałe	19,7
2	Papier i tektura	14,6
3	Tworzywa sztuczne	14,1
4	Fracja < 10 mm	9,6
5	Szkło	8,6
6	Fracja 10-20 mm	8,1
7	Inne kategorie	5,9
8	Odpady spożywcze	5,4
9	Tekstylia	3,9
10	Odpady wielomateriałowe	3,6
11	Odpady obojętne	3,3
12	Metale	2,0
13	Drewno	0,6
14	Odpady z terenów zielonych	0,3
15	Odpady elektryczne i elektroniczne	0,3
16	Odpady niebezpieczne	0,02
17	baterie	0,01

Tabela 9. Masa odpadów selektywnie zebranych i udział procentowy poszczególnych frakcji odpadów selektywnie zebranych w ogólnej masie odpadów (9614765,43 tony) w 2013 r. [274].

Lp.	Rodzaj odpadów	Masa frakcji w tonach	Udział procentowy [%]
1	Opakowania z tworzyw sztucznych	291189,80	3,029
2	Opakowania ze szkła	241513,39	2,512
3	Zmieszane odpady opakowaniowe	182678,79	1,900
4	Opakowania z papieru i tektury	130447,89	1,357
5	Szkło	58658,39	0,610
6	Tworzywa sztuczne	52550,41	0,547
7	Papier i tektura	44691,33	0,465
8	Opakowania z metali	5267,82	0,055
9	Metale	1806,39	0,019

Mnogość procesów przeprowadzanych obecnie przez zakłady utylizacji odpadów wiąże się z dodatkowymi zagrożeniami dla jakości środowiska w porównaniu z uciążliwościami związanymi z deponowaniem odpadów na składowiskach. Z tego powodu określenie oddziaływania zakładów utylizacji odpadów na środowisko jest trudne, a metody oceny jakości środowiska wokół takich zakładów są stale modyfikowane i rozwijane.

2.5. Uciążliwości związane z funkcjonowaniem składowisk odpadów

Jeżeli gospodarka odpadami nie jest dobrze prowadzona, to odpady mogą stanowić poważne zagrożenie dla środowiska i powodować gwałtowne pogorszenie się higieny i zdrowia publicznego [275]. Nieprzyjemny zapach, emisja gazów cieplarnianych, takich jak metan, zanieczyszczenie wód gruntowych i powierzchniowych w wyniku wymywania związków i rozprzestrzenianie się chorób to tylko niektóre konsekwencje złego zarządzania odpadami [276].

Na składowiskach odpadów współskładowane są materiały różnego typu. Wśród nich znajduje się wiele substancji niebezpiecznych.

Za odpady niebezpieczne uważa się substancje charakteryzujące się przynajmniej jedną, z następujących cech [277]:

- wybuchowość,
- utlenialność,
- łatwopalność,
- działanie drażniące, szkodliwe lub żrące,
- toksyczność i ekotoksyczność,
- rakotwórczość, mutagenność oraz teratogenność.

Stanowią one ogromne zagrożenie dla środowiska przede wszystkim ze względu na zawartość substancji szkodliwych i toksycznych, między innymi takich jak węglowodory aromatyczne oraz metale ciężkie (m.in. Ni, Cd, Pb, Hg).

Najczęściej spotykanymi wśród odpadów komunalnych materiałami niebezpiecznymi są resztki rozpuszczalników, materiały zawierające metale ciężkie oraz środki ochrony roślin [278].

Szczególne zagrożenie stanowią odpady komunalne zakażone mikroorganizmami chorobotwórczymi (duru brzuszego, padaduru, tężca, czerwoni, żółtaczk), które mogą przenikać do wód oraz powietrza. Owady, gryzonie oraz ptaki żerujące na złe

eksploatowanych składowiskach odpadów mogą rozprzestrzeniać drobnoustroje chorobotwórcze.

W złożach odpadów zachodzi szereg procesów fizycznych, chemicznych i biologicznych, które prowadzą nie tylko do rozkładu składowanych odpadów, ale również do powstawania licznych związków, zarówno w stanie stałym, ciekłym, jak i gazowym, z których część wykazuje wysoką toksyczność wobec środowiska.

Do podstawowych procesów fizykochemicznych i biochemicznych zachodzących na składowiskach zalicza się:

- procesy rozkładu substancji organicznych, takich jak hydroliza czy fermentacja, prowadzące m.in. do powstania kwasów humusowych,
- procesy rozkładu substancji organicznych zachodzące przy udziale mikroorganizmów, takich jak bakterie tlenowe i beztlenowe, prowadzące do powstania kwasów organicznych oraz gazów CH_4 oraz CO_2 ,
- wiązanie metali i półmetali w komórkach bakterii,
- procesy metylacji metali, prowadzące do powstania metylowych pochodnych, których toksyczność jest bardzo wysoka,
- procesy mineralizacji związków organicznych, polegających m.in. na rozkładzie struktur organicznych do dwutlenku węgla, rozkładzie związków organicznych azotu, fosforu i siarki do struktur nieorganicznych, takich jak NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} ,
- przemiany chemiczne związków, prowadzące do tworzenia się nowych substancji, m.in. przemiany wodorotlenków metali w tlenki, siarczki, fosforany, węglany lub krzemiany, wiązanie metali ciężkich w trwałe i nierozpuszczalne kompleksy metaloorganiczne [279].

Złóża odpadów stanowią więc ogromne obciążenie dla środowiska i mogą negatywnie wpływać na jego stan. Możliwość przedostawania się związków toksycznych do otoczenia stanowi zagrożenie dla jakości gleb, wód powierzchniowych i podziemnych, atmosfery, a w konsekwencji organizmów żywych, w tym człowieka [280-282].

Poza znacznym obniżeniem walorów krajobrazowych i estetycznych terenu, na którym zlokalizowane jest składowisko odpadów, z działalnością każdego tego typu obiektu związane są następujące uciążliwości:

- funkcjonujące składowiska powodują zanieczyszczanie przylegających do składowiska terenów wywiewanymi przez wiatr odpadami bądź ich fragmentami,
- występujące w hałdach odpadów drobnoustroje mogą działać chorobotwórczo na organizmy wyższe, takie jak psy, koty, ptaki czy gryzonie, żerujące na terenie

składowisk, oraz przemieszczać się wzdłuż różnych poziomów łańcucha troficznego i w efekcie stanowić zagrożenie dla zdrowia człowieka,

- zanieczyszczenie atmosfery pyłami czy gazem składowiskowym,
- możliwość infiltracji odcieków do warstw wodonośnych i zanieczyszczenie wód powierzchniowych i podziemnych.

Odpady elektroniczne (e-odpady) stały się obecnie problemem światowym. Typowe e-odpady zawierają złożoną kompozycję substancji niebezpiecznych, w tym przede wszystkim BFR i metale ciężkie. Niewłaściwe składowanie lub przetwarzanie odpadów elektronicznych może przyczynić się do uwolnienia tych niebezpiecznych materiałów do gleby, wody i powietrza, a tym samym stworzyć zagrożenie dla różnych systemów ekologicznych i organizmów żywych. Zanieczyszczenie metalami ciężkimi jest jednym z głównych problemów związanych z recyklingiem odpadów elektronicznych [283].

Kolejną bardzo istotną uciążliwością związaną z funkcjonowaniem składowisk odpadów jest powstawanie odcieków. Ocieki powstają, kiedy wilgotność odpadów przewyższa maksymalną wartość wilgotności, jaka może być zatrzymana w ośrodku porowatym bez wystąpienia infiltracji [284]. Opady atmosferyczne infiltrujące przez złożę odpadów wzbogacają się w obecne na składowisku substancje stałe i ciekłe oraz produkty procesów fermentacyjnych zachodzących na składowisku [285]. Powstające ocieki charakteryzują się wysokim stężeniem toksycznych związków chemicznych, toteż ich migracja poza teren składowiska stanowiłaby ogromne zagrożenie dla jakości wód powierzchniowych i podziemnych oraz gleb występujących w pobliżu obiektu.

Substancje wchodzące w skład odcieków są rezultatem procesów zachodzących na składowisku, więc kompozycja odcieku z danego składowiska jest pochodną typu składowanych odpadów, aktywności flory bakteryjnej, właściwości gleby, charakterystyki opadów atmosferycznych oraz wieku składowiska.

Rodzaj i ilość substancji wchodzących w skład odcieków ściśle zależy od:

- składu odpadów,
- ilości infiltrującej wody,
- konstrukcji składowiska,
- sposobu eksploatacji składowiska,
- wieku składowanych odpadów,
- pory roku [286].

Czynniki te powodują ogromne zróżnicowanie stężenia i rodzaju związków tworzących ociek, począwszy od najprostszego węglowodoru nasyconego – metanu (CH_4),

poprzez lotne kwasy tłuszczowe do trudno topliwych pochodnych kwasów humusowych i fulwowych, charakterystycznych dla fazy przejściowej procesu degradacji odpadów organicznych na składowisku. Większa część odcieku zawiera w swoim składzie związki nieorganiczne, wśród których można znaleźć jony wapnia (Ca^{2+}), magnezu (Mg^{2+}), sodu (Na^+), potasu (K^+), amonowe (NH_4^+), żelaza (Fe^{2+}), manganu (Mn^{2+}), chloru (Cl^-), siarczanowe (SO_4^{2-}), wodorowęglanowe (HCO_3^-) połączone z metalami ciężkimi (arsen, kadm, chrom, kobalt, miedź, ołów, rtęć, nikiel i cynk), na poziomie $\mu\text{g/l}$ do mg/l , które są dobrze rozpuszczalne przy stałym stężeniu utrzymującym się podczas procesu degradacji. Nieproporcjonalnie duża ilość ksenobiotyków organicznych, w skład których wchodzi węglowodory aromatyczne, fenole i chlorowane związki alifatyczne, pochodzi z chemikaliów wykorzystywanych w przemyśle i stosowanych w gospodarstwach domowych oraz z osadów ściekowych powstałych po procesie obróbki [287]. Chociaż zakłada się, że odcieki są wolne od patogenów, ze względu na ich dezaktywację w trudnych warunkach panujących podczas degradacji odpadów, nie można wykluczyć ich obecności w odcieku, szczególnie, że obecna wiedza na ten temat jest ograniczona w porównaniu z wiedzą o fizycznych i chemicznych źródłach zanieczyszczeń. Występowanie patogenów w odciekach zostało już kilkakrotnie potwierdzone przez naukowców, według których poważny problem stanowi obecność bakterii kałowych *E. coli* i paciorkowców w odciekach. Patogeny nie muszą występować w każdym odcieku, a na ich obecność może mieć duży wpływ lokalizacja składowiska odpadów i sposób jego funkcjonowania [288].

Migracja odcieków poza granice składowiska może powodować zanieczyszczenia środowiska terenów przyległych do tego składowiska i stanowić zagrożenie zdrowia i bezpieczeństwa publicznego. Jednak przy prawidłowo zaprojektowanym, zbudowanym i eksploatowanym składowisku, możliwość wydostawania się odcieków poza jego obręb jest zminimalizowana, a więc intensywność negatywnego oddziaływania obiektu na środowisko jest znacznie zredukowana [284].

3. Problem oceny jakości środowiska

3.1. Ocena jakości wód

Narodowa Akademia Inżynierii (*National Academy of Engineering*) określiła "zapewnienie dostępu do czystej wody" jako jedno z czternastu "wielkich wyzwań" inżynierii w XXI wieku. Zapewnienie czystej i bezpiecznej wody jest istotnym wyzwaniem w krajach

rozwijających się: jeden na sześciu mieszkańców świata nie ma dostępu do czystej wody pitnej; jednemu na trzech brakuje odpowiednich warunków sanitarnych, co jest przyczyną zwiększenia podatności na choroby, takie jak czerwotka. Problemy z wodą dotyczą również kraje rozwinięte. Amerykańskie Stowarzyszenie Zrzeszające Inżynierów (*American Society of Civil Engineers*) przypisało wodom i infrastrukturze ściekowej Stanów Zjednoczonych ocenę "D+" i na najbliższe dziesięciolecie przewiduje wysokie koszty niezbędne do zaspokojenia podstawowych potrzeb kraju w zakresie gospodarki ściekami [289]. W związku z tym monitorowanie jakości wody ma kluczowe znaczenie dla zapewnienia bezpiecznej i dostępu do czystej wody pitnej dla ludności.

Według Programu Środowiskowego Organizacji Narodów Zjednoczonych, ponad 50% światowej populacji ludzi zamieszkuje obszary przybrzeżne (mniej niż 60 km od linii brzegowej). W związku z tym, obszary nadbrzeżne są narażone na wpływ działalności człowieka, takich jak zrzuty ścieków przemysłowych i miejskich, rolnictwo, eksploatacja zasobów naturalnych i budownictwo. Obserwowana degradacja ekosystemów morskich doprowadziła do kilku decyzji politycznych. W Europie, Ramowa Dyrektywa Wodna (RDW) [290] oraz Dyrektywa Ramowa w sprawie Strategii Morskiej [291] zostały wprowadzone w celu określenia, a następnie utrzymania lub odzyskania dobrego stanu ekologicznego. RDW nakładała na każdy kraj członkowski Unii Europejskiej obowiązek osiągnięcia dobrego stanu wód powierzchniowych i podziemnych (rzek, jezior, wód przejściowych i wód przybrzeżnych) do roku 2015. Zgodnie z tą dyrektywą, miał być oceniany zarówno stan ekologiczny, jak i chemiczny. Ocena stanu ekologicznego opiera się na wykorzystaniu elementów jakości biologicznej oraz określenia warunków odniesienia (wód w stanie nienaruszonym lub prawie nienaruszonym). Różnica pomiędzy obserwowanymi i wzorcowymi warunkami jest wyrażona jako stosunek (w zakresie od 0 do 1), znany jako stosunek jakości ekologicznej. Na jego podstawie określa się status jakości ekologicznej wód i przydziela się je do jednej z pięciu klas jakości (zła, słaba, średnia, dobra i wysoka) [292].

Spadek jakości wody wynika głównie z powodu zwiększonego stężenia poszczególnych substancji zanieczyszczających, takich jak oleje, metale ciężkie, składniki odżywcze i związki organiczne [293], co powoduje zmętnienie [294] oraz znaczący spadek poziomu rozpuszczonego tlenu [295]. Oprócz wykorzystania analiz fizyko-chemicznych w kontroli jakości stosunkowo nowe podejście do monitorowania jakości wody uwzględnia wykorzystanie biomonitorów, takich jak dafnie, małże, pierwotniaki, glony i ryby [296,297]. Glony są uważane za dobry wskaźnik zmian w środowisku [298-300]. Jednak ocenę toksyczności wody z wykorzystaniem makroglonów infralitoralne wprowadzono tylko w kilku

państwach członkowskich, podczas gdy metody oparte na makroglonach eulitoralne są bardzo częste. Jak dotąd tylko Dania, Francja, Hiszpania i Szwecja wyznaczyły makroglony infralitoralne jako elementy jakości biologicznej przybrzeżnych wód w północno-wschodniej części regionu atlantyckiego [301].

Chociaż metody biologiczne umożliwiają wykrycie problemu poprzez monitorowanie zmian przetrwania, wzrostu, zachowań lub procesów fizjologicznych organizmów wodnych, nie dają jednak pełnej ilości danych na temat zanieczyszczeń środowiska. Ponadto na całym świecie istnieje więcej wód, niż może być skutecznie monitorowanych zarówno przy zastosowaniu metod biologicznych oraz fizycznych. Z tego względu w Stanach Zjednoczonych i UE wprowadzono jednostki oceny do śledzenia stanu wód i oceny ich jakości [302].

W Polsce, wśród obowiązujących aktów prawnych poruszających kwestię jakości wody, można wyróżnić:

- Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 13 listopada 2015 r. w *sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi* (Dz.U. 2015 poz. 1989),
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 22 października 2014 r. w *sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych oraz środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych* (Dz.U. 2014 nr 0 poz. 1482),
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 21 listopada 2013 r. zmieniające rozporządzenie w *sprawie form i sposobu prowadzenia monitoringu jednolitych części wód powierzchniowych i podziemnych* (Dz.U. 2013 nr 0 poz. 1558),
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 15 listopada 2011 r. w *sprawie form i sposobu prowadzenia monitoringu jednolitych części wód powierzchniowych i podziemnych* (Dz.U. 2011 nr 258 poz. 1550),
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 listopada 2011 r. w *sprawie klasyfikacji stanu ekologicznego, potencjału ekologicznego i stanu chemicznego jednolitych części wód powierzchniowych* (Dz.U. 2011 nr 258 poz. 1549),
- Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 8 kwietnia 2011 r. w *sprawie prowadzenia nadzoru nad jakością wody w kąpielisku i miejscu wykorzystywanym do kąpieli* (Dz.U. 2011 nr 86 poz. 478),
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 21 grudnia 2015 r. w *sprawie kryteriów i sposobu oceny stanu wód podziemnych* (Dz.U. 2016 nr 0 poz. 85),

- Ustawa z dnia 22 kwietnia 2005 r. o zmianie ustawy o zbiorowym zaopatrzeniu w wodę i zbiorowym odprowadzaniu ścieków oraz niektórych innych ustaw (Dz.U. 2005 nr 85 poz. 729),

- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 4 października 2002 r. w sprawie wymagań, jakim powinny odpowiadać wody śródlądowe będące środowiskiem życia ryb w warunkach naturalnych (Dz.U. 2002 nr 176 poz. 1455).

W załącznikach do Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 22 października 2014 r. w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych oraz środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych (Dz.U. 2014 nr 0 poz. 1482), podane są wartości graniczne wskaźników jakości wód odnoszące się do jednolitych części wód powierzchniowych takich jak:

- (w ciekach naturalnych) struga, strumień, potok, kanał oraz rzeka, niewyznaczonych jako jednolite części wód sztuczne lub silnie zmienione,

- jezioro lub inny naturalny zbiornik wodny, w tym jezior lub innych zbiorników naturalnych wyznaczonych jako jednolite części wód silnie zmienione, oraz sztuczny zbiornik wodny,

- wody przejściowe, w tym wyznaczonych jako jednolite części wód silnie zmienione,

- wody przybrzeżne, w tym wyznaczonych jako jednolite części wód silnie zmienione,

- kanał, struga, strumień, potok oraz rzeka, wyznaczonych jako sztuczne lub silnie zmienione,

na podstawie których wody przydziela się do jednej z pięciu klas. W ustawie tej klasyfikuje się również stan ekologiczny jednolitych części wód powierzchniowych przez nadanie jednolitej części wód powierzchniowych jednej z pięciu klas jakości.

Na podstawie Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 21 grudnia 2015 r. w sprawie kryteriów i sposobu oceny stanu wód podziemnych (Dz.U. 2016 nr 0 poz. 85), wody podziemne klasyfikuje się do jednej z pięciu klas jakości: klasa I – wody bardzo dobrej jakości, klasa II – wody dobrej jakości, klasa III – wody zadowalającej jakości, klasa IV – wody niezadowalającej jakości, klasa V – wody złej jakości. Klasyfikacji dokonuje się na podstawie wartości elementów fizykochemicznych, do których zalicza się:

- elementy ogólne: odczyn, OWO, przewodność elektrolityczna właściwa (PEW) w 20°C, temperatura, tlen rozpuszczony;

- elementy nieorganiczne: amonowy jon, antymon, arsen, azotany, azotyny, bar, beryl, bor, chlorki, chrom, cyjanki wolne, cyna, cynk, fluorki, fosforany, glin, kadm, kobalt,

magnez, mangan, miedź, molibden, nikiel, ołów, potas, rtęć, selen, siarczany, sól, srebro, tal, tytan, uran, wanad, wapń, wodorowęglany, żelazo;

- elementy organiczne: adsorbowane związki chloroorganiczne, B(a)P, benzen, lotne węglowodory aromatyczne (BTX), fenole, substancje ropopochodne, pestycydy, suma pestycydów, substancje powierzchniowo czynne anionowe, substancje powierzchniowo czynne anionowe i niejonowe, tetrachloroeten, trichloroeten, WWA.

Zmienne wskaźniki jakości wody, takie jak pH, tlen rozpuszczony, biochemiczne zapotrzebowanie na tlen (BZT), zawiesina ogólna, amoniak, azotany, fosfor ogólny, chlorofil-a i bakterie kałowe *E.coli* są indykatorami stanu środowiska wodnego. Niemniej jednak tworzone duże zbiory danych są często trudne do interpretacji. Tak więc, starając się przedstawić złożone zbiory danych w bardziej kompleksowej formie, stworzono pojedynczy indeks jakości wody. Jest on bezwymiarową liczbą, która sprowadza wiele zmiennych jakościowych wody do jednej liczby poprzez normalizację wartości. Opracowane indeksy jakości wody można zastosować zarówno do oceny jakości wody pitnej [303,304], jak i wód słonych [305-307]. Indeks jakości wody słonej przekształca złożone informacje dotyczące mierzonych parametrów wód przybrzeżnych i syntetyzuje je do jednej cyfry (w skali od 0 do 100), zgodnie z zalecaniami w celu uzyskania istotnych informacji, które są zrozumiałe przez badaczy, administratorów wód oraz polityków.

Warto jednak zwrócić uwagę, że każda ekologiczna ocena jakości wody (EWQ) ekosystemów wodnych jest obarczona niepewnościami i błędami. Decydenci oraz naukowcy są coraz bardziej świadomi znaczenia niepewności w ocenie środowiska wodnego [308]. W związku z tym, poważnym problemem jest identyfikacja źródeł niepewności oceny i oznaczenie ilościowe efektów ich występowania [309]. Na przykład ocena EWQ określona z wykorzystaniem makrobezkręgowców często opiera się na obecności/braku oraz ilości danych w celu obliczenia wskaźników multimetrycznych [310,311]. Błędy w tych danych wpłyną na dokładność obliczania wskaźników multimetrycznych, oceny EWQ i decyzji w zarządzaniu zasobami wodnymi. Różnice danych terenowych wynikają z zastosowania różnych metod pobierania próbek, naturalnej zmienności czasowej (czyli zmian spowodowanych innymi przyczynami niż stres i zanieczyszczenia), obróbki próbki i błędów w identyfikacji taksonomicznej organizmów [312]. Wyniki przeprowadzonych badań potwierdziły wpływ tych czynników na ocenę EWQ [313,314].

Dodatkowo w Europie, poza zanieczyszczeniem samych wód, zanieczyszczenia osadów często są przyczyną niespełnienia kryteriów jakości wody wymienionych w RDW [315].

3.2. Ocena jakości gleb

Gleba jest istotną częścią środowiska. Jest podstawą działalności gospodarczej i kulturowej oraz jest nieodzowna dla produkcji żywności.

Dla utrzymania właściwego funkcjonowania ekosystemów gleba powinna charakteryzować się stałymi właściwościami oraz podlegać ograniczonej ludzkiej kontroli. Zastosowanie środków zapobiegawczych daje wyższe potencjalne korzyści w porównaniu z kosztownymi technologiami remediacyjnymi [316]. Aby osiągnąć optymalne warunki dla zdrowia, bezpieczeństwa i stabilności zasobów wodnych, fundamentalnie ważne jest określenie optymalnego poziomu, rodzaju i przyjaznych dla środowiska zmian w glebie [317].

Degradacja gleby jest długotrwałym spadkiem jej zasobności, żyzności i urodzajności. Do głównych procesów degradacji gleby zalicza się:

- erozję przez wodę i wiatr,
- degradację chemiczną, której przyczyną są ekstremalne reakcje chemiczne zachodzące w glebie (zakwaszenie lub zasolenie/alkalizacja),
- degradację fizyczną (zniszczenie struktury, zagęszczenie, ekstremalny reżim wilgotnościowy),
- degradację biologiczną,
- wyjałowienie,
- zmniejszenie właściwości buforujących,
- zanieczyszczenie gleb, związane zarówno ze źródłami naturalnymi jak i antropogenicznymi [318,319].

Obecnie degradacja gleby jest problemem globalnym. Doprowadziła ona do utraty żyzności gleby i produktywności ekosystemu, zwiększając ubóstwo, migrację ludności i inne problemy społeczne [320]. Jakość gleby pociąga za sobą zdolności określonego rodzaju gleby do funkcjonowania i przeżycia roślin i zwierząt w granicach naturalnych lub zarządzanych, bez zagrożenia dla jakości środowiska [321,322].

Komisja Europejska uznała, że zachowanie jakości gleby ma kluczowe znaczenie dla zachowania jakości wód oraz powietrza, a tym samym dla długoterminowego zrównoważonego rozwoju. W związku z tym większy nacisk należy położyć na badania, wśród których monitorowanie poziomu zanieczyszczeń w środowisku ma kluczowe znaczenie dla zapewnienia bazy informacyjnej i oceny oddziaływania wdrażanych działań [316,323].

Obecnie można zauważyć, że podejmowane są działania ukierunkowane na ochronę gleby w takim samym stopniu jak wody czy powietrza oraz promowany jest schemat

zrównoważonego wykorzystania gleby [324,325]. Ochrona gleby jest również ważnym krokiem na rzecz zrównoważonego rozwoju [326].

Trzeba jednak zaznaczyć, że w przeciwieństwie do jakości powietrza i wody, wytyczne dotyczące oceny jakości gleby są skąpo zdefiniowane. Ten brak w prawodawstwie może być przypisany niewyraźnej definicji jakości gleby, wynikający z trudności w kwantyfikacji i mapowaniu jej zmienności przestrzennej. Niezależnie od znaczenia informacji o jakości gleby, wiele modeli przedstawiających globalne problemy związane ze zmianami klimatycznymi lub bezpieczeństwem żywnościowym, wodnym i energetycznym uwidaczniają ograniczoną wiedzę na temat gleby [327]. Co więcej, ponieważ gleba pełni wiele funkcji (m.in. kontrola zanieczyszczeń, produkcja biomasy, regulacja klimatu), zwykły pomiar jednego lub wybranych parametrów opisujących właściwości gleby jest niewystarczający by wnioskować o jakości gleby. Niespójność informacji o jakości gleby może doprowadzić do katastrof, takich jak osunięcia się ziemi czy ogniska choroby z powodu zanieczyszczonej wody, które nie są wykrywane na czas. Dokładne, powtarzalne, systematyczne i przejrzyste pomiary jakości gleby mogą zwiększyć poziom interpretacji i porównywalności między różnymi terenami [328,329].

Wnioski wyciągnięte z szerokiego skażenia ekosystemów wodnych i glebowych wymusiły przyjęcie restrykcyjnych środków prawnych w celu ochrony środowiska przed zanieczyszczeniem [330]. W wyniku rosnącej świadomości społecznej, jakość gleby stała się kluczowym zagadnieniem w agendach politycznych [331-333].

Zanieczyszczenie gleby pestycydami uwzględnione zostało w EU w kontekście przyjętego Rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1107/2009 z dnia 21 października 2009 r. dotyczącego wprowadzania do obrotu środków ochrony roślin, jak również w poprzedniej dyrektywie 91/414/EWG z dnia 15 lipca 1991 r. dotyczącej wprowadzania do obrotu środków ochrony roślin. Ponadto Komisja Europejska opublikowała wytyczne dotyczące sposobu oceny losu i zachowania pestycydów w środowisku [334].

W Polsce, aktem prawnym regulującym kwestię jakości gleby jest Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w *sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi* (Dz.U. 2002 nr 165 poz. 1359). W akcie tym określone są standardy jakości gleby lub ziemi, z uwzględnieniem ich funkcji aktualnej i planowanej, dla trzech grup rodzajów gruntów:

- grupa A: obszary poddane ochronie na podstawie przepisów ustawy — Prawo wodne lub przepisów o ochronie przyrody;

- grupa B: użytki rolne z wyłączeniem gruntów pod stawami i gruntów pod rowami, grunty leśne oraz zadrzewione i zakrzewione, nieużytki, grunty zabudowane i zurbanizowane z wyłączeniem terenów przemysłowych, użytków kopalnych oraz terenów komunikacyjnych;

- grupa C: tereny przemysłowe, użytki kopalne, tereny komunikacyjne.

W załączniku do rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. (poz. 1359) wymienione zostały wartości dopuszczalne stężeń w glebie lub ziemi (mg/kg suchej masy) kilku grup zanieczyszczeń:

- metale: arsen, bar, chrom, cyna, cynk, kadm, kobalt, miedź, molibden, nikiel, ołów, rtęć;
- zanieczyszczenia nieorganiczne: cyjanki wolne, cyjanki związki kompleksowe;
- węglowodory: benzyna suma (węglowodory C6-12), olej mineralny (węglowodory C12-C35), węglowodory aromatyczne (benzen, etylobenzen, toluen, ksylen, styren, suma węglowodorów aromatycznych), WWA (naftalen, fenantren, antracen, fluoranten, chryzen, benzo(a)antracen, B(a)P, benzo(a)fluoranten, benzo(ghi)perylen, suma WWA);
- węglowodory chlorowane: alifatyczne chlorowane pojedyncze (lotne), alifatyczne chlorowane (suma), chlorobenzeny pojedyncze, chlorobenzeny (suma), chloro fenole pojedyncze, chloro fenole (suma), PCB;
- środki ochrony roślin: pestycydy chloroorganiczne (DDT/DDE/DDD, aldrin, dieldrin, endrin, α -heksachlorocykloheksan (α -HCH), β -HCH, γ -HCH), pestycydy – związki nie chlorowe (carbaryl, carbofuran, maneb, atrazin);
- pozostałe zanieczyszczenia: tetrahydrofuran, pirydyna, tetrahydropyren, cykloheksan, fenol, krezole (suma), ftalany (suma).

O jakości gleby można wnioskować na podstawie pomiaru fizycznych, chemicznych i biologicznych właściwości gleby. Przykłady takich właściwości gleby obejmują: zawartość materii organicznej, skład i zasoby, gęstość objętościową, współczynnik respiracji, głębokość gleby, PEW, pH itp. [328,335].

Zostało opracowanych kilka metod oceny jakości gleby. Jakość gleby można określać z wykorzystaniem:

- analiz laboratoryjnych [336],
- zestawów testowych [337],
- schematu kolorów gleby Munsella [338],
- zdalnych czujników [339,340],
- indeksów jakości gleby [341,342],

- metod geostatystycznych [343].

W przypadku analiz laboratoryjnych, silne związanie zanieczyszczeń z ziarnami gleby może prowadzić do uzyskania błędnych wyników. Ponadto analizy laboratoryjne nie określają łączonych właściwości gleby, ale są ukierunkowane tylko na oznaczenie konkretnych składników [344], naruszają strukturę gleby, mogą być kosztowne i czasochłonne, zwłaszcza w przypadku analiz prowadzonych na dużych obszarach.

Z kartą kolorów Munsella zakłada się, że ciemniejsze gleby mają wyższą zawartość materii organicznej, w związku z tym są postrzegane jako gleby wyższej jakości [345,346]. Schemat kolorów Munsella jest jednak techniką subiektywną i uzależnioną od ludzkiej percepcji wzrokowej.

Czujniki są nieinwazyjną techniką, umożliwiającą pozyskanie danych nawet w trudno dostępnych miejscach. Nie są jednak wolne od wad, do których zaliczyć można wrażliwość na wilgotność powietrza i pyły, niską czułość, mały zasięg czy obecność stref martwych [344,347].

Zawartość organicznego węgla w glebie uważana jest za synonim (wyznacznik) jakości gleby, ponieważ optymalnie uosabia dynamikę żywych organizmów glebowych i odgrywa kluczową rolę w rozmnażaniu, dostępności wody w glebie i stabilności pól uprawnych [327,348,349]. Zawartość organicznego węgla w glebie można przewidzieć i mapować przy użyciu modeli regresji, geostatystyki lub funkcji pedotransferu [344]. Geostatystyka umożliwia przewidywanie właściwości gleby bez konieczności ich pobierania oraz określenie stopnia zróżnicowania próbek pobranych z sąsiadujących ze sobą punktów pomiarowych. Modele statystyczne pozwalają również określić trendy środowiskowe w oparciu o złożony zestaw danych [350,351]. PTF odzwierciedla korelację pomiędzy podstawowymi właściwościami gleb a oznaczeniami podatności gleb na destrukcję [352].

Naukowcy postulują, że informacje o właściwościach gleby można uzyskać ze zmiennych środowiskowych, w skrócie czynników SCORPAN [345,353,354], obejmujących:

- S: glebę - inne lub wcześniej zmierzone właściwości gleby w miejscu pobrania próbki;
- C: klimat - właściwości klimatyczne środowiska w miejscu pobrania próbki;
- O: organizmy - w tym pokrycie terenu i roślinność naturalną;
- R: topografię - w tym klasyfikację terenu;
- P: materiał macierzysty - w tym litologię;
- A: wiek - czynnik czasu;
- N: położenie geograficzne.

Spośród wszystkich metod oszacowania jakości gleby, indeksy jakości gleby są najczęściej stosowane [355], ponieważ są proste w użyciu, mogą służyć jako istotne wsparcie w ocenie ekosystemu gleby przez połączenie czasowych i przestrzennych informacji [341] co z kolei prowadzi do właściwego zarządzania glebą [336,356]. W indeksy jakości gleby wykorzystuje się system punktacji w celu wyjaśnienia zależności między właściwościami gleby, procesami zachodzącymi w glebie, systemami zarządzania i perspektywami społecznymi [336,355,357].

Opracowanie indeksu jakości gleby składa się z trzech etapów:

- 1) wyboru wskaźników - spośród metod selekcji wskaźników, powszechnie stosuje się całkowity zbiór danych i minimalny zbiór danych [328,355],
- 2) przydzielenia punktacji dla wybranych wskaźników – do normalizacji wskaźników wyrażonych w różnych skalach liczbowych wykorzystuje się m.in. zintegrowany indeks jakościowy lub indeks jakości Nemoro [341,358],
- 3) integracji wskaźników do postaci indeksu - połączenie poszczególnych wyników w pojedynczą wartość [359].

Przykładem takiego wskaźnika opartego na punktacji jest Ramowa Ocena Zarządzania Glebą [321].

Chociaż wszystkie metody oceny jakości gleby mogą być uważane za niewystarczające, niektóre z nich mogą być przydatne. Kluczową kwestią w opracowywaniu i stosowaniu takich metod jest dostarczanie przez nich nowych informacji, które mogą poprawić dobrobyt ludzi i ogólny stan środowiska.

4. Informacje literaturowe na temat wybranych technik analitycznych wykorzystywanych w ocenie jakości środowiska

Na temat jakości środowiska można wnioskować na podstawie poziomów stężeń wybranych związków lub grup związków, które uznawane są za zanieczyszczenia. Techniki analityczne pozwalają na stwierdzenie, czy dany związek jest czy nie jest obecny w danej próbce. Porównując oznaczone stężenie analitu z wartością dopuszczalną tego związku, określoną w odpowiednich rozporządzeniach, można określić, czy dana próbka jest zanieczyszczona przez dany związek.

Wybór techniki analitycznej do badania danej próbki środowiskowej jest uzależniony od wielu czynników, wśród których można wymienić rodzaj matrycy, ilość wymaganej

próbki, rodzaj analitów, poziomy stężenie analitów. Do najczęściej stosowanych technik analitycznych służących do oznaczania wybranych zanieczyszczeń zalicza się chromatografię gazową sprzężoną ze spektrometrią mas (GC-MS) oraz atomową spektrometrię absorpcyjną (AAS).

4.1. Chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrią mas

Technika GC-MS jest techniką łączoną, w której w połączeniu z chromatografem gazowym, spektrometr mas pełni rolę detektora. Anality eluują w określonych punktach czasowych z kolumny chromatograficznej i dostają się do źródła jonizacji w spektrometrze mas. Opóźnienie elucji różnych analitów spowodowane jest fizykochemicznym oddziaływaniem między fazą stacjonarną kolumny chromatograficznej a analitami w fazie ruchomej. W komorze jonizacyjnej związki ulegają jonizacji, tzn. przyjmują postać cząstki obdarzonej ładunkiem. W przypadku techniki GC-MS, najbardziej rozpowszechnioną techniką jonizacji jest jonizacja elektronami oraz jonizacja chemiczna. Jednak inne metody jonizacji, takie jak jonizacja chemiczna pod ciśnieniem atmosferycznym, fotojonizacja pod ciśnieniem atmosferycznym, jonizacja laserem pod ciśnieniem atmosferycznym, elektrorozpylanie and niskotemperaturowa plazma są również wykorzystywane [360].

Rejestracja jonów może odbywać się w szerokim zakresie mas (SCAN) lub rejestracji pojedynczych jonów (SIM). Wersja rejestracji jonów SCAN umożliwia identyfikację związku na podstawie jego widma mas, natomiast spektrometr mas pracujący w trybie detektora selektywnego (SIM) charakteryzuje się większą czułością, co jest wykorzystywane przy oznaczaniu związków występujących na bardzo niskich poziomach stężeń.

W porównaniu do wielu innych technik analitycznych, GC-MS charakteryzuje się bardzo dużą rozdzielczością.

Obecnie, technika GC-MS jest nadal najczęściej wykorzystywaną metodą w analizie środowiskowej lotnych, średniolotnych i niepolarnych związków organicznych [361,362]. Wśród opracowanych metod, te z wykorzystaniem analizatora czasu przelotu (TOF) [363] lub tandemowego MS (MS/MS) przy wykorzystaniu potrójnego kwadrupolowego analizatora lub pułapki jonowej [364,365] otworzyły nowe perspektywy w zakresie identyfikacji związków i są uznawane za niezwykle przydatne i wiarygodne techniki oznaczania śladowych zanieczyszczeń środowiska. Ponadto pozwalają one na znacznie krótszy czas analizy, szczególnie w przypadku złożonych matryc, co ułatwia wykrywanie większej liczby

związków podczas jednej analizy, i zapewniają niskie granice wykrywalności (LOD). Jednakże, pomimo znacznego postępu technologicznego w rozwoju wysokowydajnych GC, większość z nich jeszcze nie może być bezpośrednio wykorzystana do analizy próbek o skomplikowanych matrycach środowiskowych. Tak więc jeden lub więcej etapów obróbki wstępnej, przed przystąpieniem do analizy instrumentalnej nazwane jako "przygotowanie próbki" jest nadal obowiązkowy w wielu zastosowaniach w celu wzbogacenia, oczyszczenia i wzmocnienia sygnału, w szczególności do analizy składników śladowych [366-368]. Dodatkowo, do analizy niektórych związków niezbędne jest przeprowadzenie derywatywacji. Proces ten jednak ukierunkowuje fragmentację związku, dzięki czemu wiadome jest, jakie jony mogą powstać, co ułatwia określenie rozmieszczenia grup funkcyjnych w cząsteczce [369].

Wśród obszarów zastosowania tej techniki można wymienić:

1) Monitoring środowiskowy:

Technika GC-MS stała się zalecanym narzędziem do monitorowania i śledzenia zanieczyszczeń organicznych w środowisku. W ciągu ostatnich lat koszt aparatury spadł natomiast niezawodność i wiarygodność uzyskiwanych wyników znacznie wzrosły. Oznaczanie chlorofenoli w wodzie i glebie [370], związków z grupy WWA [371], estrogenów [372], parabenów [373], amin [374], dioksyn, dibenzofuranów [375], pestycydów [376], to tylko niektóre przykłady wykorzystania tej techniki [377].

2) Analiza żywności, napojów, smaku i zapachu:

Technika GC-MS jest wykorzystywana do oznaczania estrów, kwasów tłuszczowych, alkoholi, aldehydów, terpenów, w analizie olejków eterycznych, perfum, środków zapachowych, oliwy z oliwek, syropu jagodowego, masła czy win [378,379]. Jest ona również stosowana do wykrywania i pomiaru poziomu zanieczyszczeń [380], np. pozostałości pestycydów, stopnia zepsucia i oszustw dotyczących składu żywności, oleju czy masła, które mogą być szkodliwe i powinny być kontrolowane i sprawdzane na zgodność z wytycznymi.

3) Kryminalistyka:

Technika GC-MS stanowi podstawowe narzędzie stosowane w badaniach antydopingowych próbek moczu sportowca w celu wykrycia lub wykluczenia użycia zabronionych środków, takich jak sterydy anaboliczne. Jest również powszechnie stosowana w toksykologii sądowej przy poszukiwaniu trucizn, sterydów w próbkach biologicznych podejrzanych, poszkodowanych czy ofiar śmiertelnych. Z pomocą techniki GC-MS można również przeprowadzać analizy próbek po pożarze, w celu poszukiwania przyczyn powstania pożaru [381,382].

4) Analiza próbek biologicznych

Technika GC-MS jest wykorzystywana do analizy krwi, moczu, surowicy, tkanek ludzkich czy organizmów zwierzęcych w badaniach przesiewowych bądź w celu potwierdzenia obecności zanieczyszczeń antropogenicznych. Badania przesiewowe stosuje się kiedy brakuje informacji na temat związków występujących w próbce. Analiza jest wtedy ukierunkowana na identyfikację i oznaczanie związków toksycznych [383]. Drugie podejście, tj. potwierdzenie obecności związków stosuje się zazwyczaj do oznaczenia w próbkach środków odurzających, alkoholu, pozostałości rozpuszczalników, sterydów anabolicznych oraz leków, takich jak środki znieczulające, przeciwdrgawkowe, leki przeciwhistaminowe, leki przeciwpadaczkowe, środki uspokajające i nasenne [384,385].

5) Medycyna i badania farmaceutyczne

Oznaczanie metabolitów w moczu przy pomocy techniki GC-MS pozwala w prosty sposób określić stan nadnerczy i inne zaburzenia rozwoju płci bez konieczności czasochłonnego pobrania próbki krwi [386,387]. Technika GC-MS jest integralną częścią badań związanych z chemią medyczną (synteza i charakterystyka związków), analizą farmaceutyczną (testowanie stabilności, oznaczanie zanieczyszczeń), farmakognozą, kontrolą procesów farmaceutycznych i biotechnologią farmaceutyczną [388].

6) Zastosowanie w przemyśle

W przemyśle, technika GC-MS jest stosowana do analizy surowców, półproduktów lub produktów, takich jak aromatyczne rozpuszczalniki czy gazy nieorganiczne, oraz ich zanieczyszczeń [389].

4.2. Atomowa spektrometria absorpcyjna

Istnieje kilka technik analitycznych wykorzystywanych do oznaczania metali, w tym metody elektrochemiczne [390,391], spektrometria emisji optycznej ze wzbudzeniem w indukowanej plazmie (ICP-OES) [392,393], spektrometria mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-MS) [394] i atomowa spektrometria absorpcyjna. Technika AAS jest stosowana do ilościowego oznaczania metali w żywności, próbkach biologicznych, środowiskowych i innych [395].

Technika AAS polega na pomiarze absorbancji promieniowania przy danej długości fali w czasie przejścia promieniowania przez chmurę atomów wytworzonych w atomizerze. Odpowiednio dobrane źródło promieniowania oraz długość fali pozwalają na selektywne

oznaczenie danego pierwiastka nawet w obecności innych metali w próbce [396]. Źródłem promieniowania są lampy: z katodą wnękową (np. lampy HCL) bądź z wyładowaniem elektromagnetycznym (np. lampy wyładowcze EDL). Za wytworzenie wolnych atomów danego pierwiastka w stanie podstawowym oraz ich utrzymanie na drodze optycznej promieniowania odpowiada atomizer [397]. Ze względu na sposób wprowadzenia analitu i typ atomizera można wyróżnić [396,397]:

- atomową spektrometrię absorpcyjną z atomizacją w płomieniu (FAAS),
- atomową spektrometrię absorpcyjną z atomizacją elektrotermiczną (ETAAS), w tym atomową spektrometrię absorpcyjną z atomizacją w piecu grafitowym (GFAAS),
- technikę zimnych par w atomowej spektrometrii absorpcyjnej (CVAAS),
- atomizery wodorkowe.

Technika AAS jest obecnie jedną z najczęściej stosowanych technik analitycznych do oznaczania śladowych zawartości pierwiastków, choć jej zastosowanie ogranicza się głównie do określania poziomów metali w próbkach. Przykłady wykorzystania techniki AAS przedstawiono w Tabeli 10.

Tabela 10. Przykłady zastosowania techniki AAS do oznaczania metali w różnego typu próbkach [398].

Typ próbki	Metal	Technika AAS	LOD [ng/ml]	Odzysk [%]
biologiczne	Al(III)	GFAAS	0,06	92,3- 94,7
	Cr(III)	GFAAS	0,02	92,0-94,7
	Cr(III)	FAAS	2,3	103
	Sb(III), Sb(V)	FAAS	0,25 Sb(V) 5,15 Sb(III)	96,3-103,9
żywność i napoje	Cd(II)	FAAS	0,9	90,0- 110
	Co(II), Cu(II), Pb(II)	FAAS	0,10 [μg/g] (Co) 0,15 [μg/g] (Cu) 0,50 [μg/g] (Pb)	n.d. ¹
	Cu (II), Fe(III)	FAAS	0,57 (Cu) 0,33 (Fe)	95,6-104,3
	Fe(III), Pb(II)	FAAS	2,5 (Pb) 1,9 (Fe)	95,2-101
	Mo(VI)	FAAS	2,18	97,5–102,3
	Se(IV)	FAAS	3,81	94,0-101,8
	Sn(II), Sn(IV)	FAAS	2,86	97,4- 102,3
geologiczne	Ag(I), Au(III), Pd(II)	ETAAS	0,08 (Ag) 0,30 (Au) 0,12 (Pd)	n.d.
	As(III)	ETAAS	0,025	97,3-98,8
	Tl(I)	CS-ETAAS ²	0,2 [ng/g]	95–102
farmaceutyczne	V(V)	ETAAS	0,042	98,5-99,0

Tabela 10. Ciąg dalszy.

produkty tytoniowe	As, Cd(II), Ni(II), Pb(II)	ETAAS	0,021 (As) 0,22 (Cd) 0,47 (Ni) 1,04 (Pb)	98,1-99,2
wodne	Cd (II), Ni (II), Zn(II)	FAAS	0,37 (Cd) 2,3 (Zn) 2,6 (Ni)	95-102
	Co(II), Cu(II), Ni(II)	FAAS	1,5 (Cu) 1,7 (Ni) 2,4 (Co)	96-103

¹n.d. – brak danych,

²CS-ETAAS – ETAAS z ciągłym źródłem promieniowania

Atomowa spektrometria absorpcyjna z atomizacją w płomieniu pieca z termorozpyleniem była z powodzeniem stosowana do oznaczania Pb, Cd, Hg i Cu na poziomie µg/l [399,400].

4.3. Ograniczenia technik analitycznych

Jedną z ważniejszych tendencji rozwojowych analityki chemicznej stanowi bioanalitika oraz biomonitoring. Pełna charakterystyka analityczna środowiska z wykorzystaniem technik analitycznych, rozumiana w kontekście oznaczenia wszystkich zanieczyszczeń obecnych w danym komponencie środowiska, jest bardzo trudna (o ile w ogóle możliwa) do przeprowadzenia.

Jak wspomniano w rozdziale 1.4., w środowisku znajduje się szereg związków (m.in. produktów rozkładu związków organicznych, przedostających się do środowiska związków powstających w wyniku działalności przemysłowej, związków produkowanych przez mikroorganizmy czy rośliny). Zanieczyszczenia te są bardzo różnorodne i złożone pod względem struktury. Dodatkowo, wiele z tych związków nie zostało jeszcze poznanych, a więc niemożliwa jest ich identyfikacja z wykorzystaniem technik analitycznych. Skuteczna ocena stopnia stresu środowiskowego wywoływanego przez zanieczyszczenia na podstawie analizy chemicznej jest ograniczona ze względu na:

- 1) wysokie koszty analizy,
- 2) niedostępność metod analitycznych do oznaczenia wielu zanieczyszczeń,
- 3) poziomy stężeń zanieczyszczeń poniżej granicy wykrywalności,
- 4) brak informacji na temat interakcji z innymi zanieczyszczeniami,

5) brak informacji o skutkach biologicznych wynikających z obecności zanieczyszczeń w próbce [401].

Skomplikowane składy matryc analizowanych próbek, odmienny charakter różnych grup zanieczyszczeń oraz zróżnicowane poziomy stężeń poszczególnych zanieczyszczeń sprawiają, że do oznaczenia wszystkich zanieczyszczeń środowiska wymagane byłoby ogromne zaplecze laboratoryjne oraz zastosowanie skomplikowanych procedur przygotowania próbek do analizy. Jest to poważny problem dla agencji krajowych, regionalnych i lokalnych, które nie są w stanie finansować długoterminowych programów monitorowania tysięcy substancji.

W ostatnich latach wzrosła liczba prowadzonych badań dotyczących występowania różnych zanieczyszczeń organicznych, które mogą być uwalniane do otoczenia. Takie badania rozpoznawcze zostały przeprowadzone w Stanach Zjednoczonych [402-404] oraz w UE [405-408], aby zapewnić wstępny przegląd występowania i dystrybucji tych zanieczyszczeń w środowisku. Jednak ze względu na mnogość związków organicznych w środowisku, ilość podejmowanych tego typu badań jest wciąż niewystarczająca. Większość naukowców koncentruje się na oznaczaniu wybranych i znanych zanieczyszczeń organicznych, podczas gdy badania dotyczące identyfikacji nieznanymi bądź nieregulowanych przez przepisy prawne związków obecnych w środowisku powinny być prowadzone przynajmniej z tą samą intensywnością.

Chociaż istnieje rosnąca potrzeba oceny ryzyka dla środowiska związanego z substancjami zanieczyszczającymi środowisko, brak jest informacji dotyczących rzeczywistego narażenia na wiele związków antropogenicznych w środowisku naturalnym zarówno w skali krajowej jak i światowej [409].

Warto zwrócić uwagę, że ryzyko dla środowiska nie wynika jedynie z występowania związków o charakterze toksycznym. Obecność dwóch związków obok siebie może powodować zmiany w charakterze ich oddziaływania na organizmy żywe. W efekcie, współwystępowanie związków organicznych może wywierać nawet większy wpływ na środowisko niż obecność poszczególnych zanieczyszczeń. Techniki analityczne, które polegają na identyfikacji i oznaczeniu wybranych związków, nie są w stanie dostarczyć informacji na temat oddziaływania związków na siebie i wpływu współwystępujących związków na organizmy żywe.

Sposobem na rozwiązanie tych problemów i ograniczeń jest wykorzystanie organizmów żywych w celu uzyskania informacji o badanej próbce. Toksyczność próbki

określona na podstawie odpowiedniego biotestu może dostarczyć wiedzy na temat obciążenia danej próbki przez różnego typu zanieczyszczenia, ich biodostępność i współoddziaływanie.

5. Informacje literaturowe na temat biotestów wykorzystywanych w ocenie jakości środowiska

Ocena jakości środowiska stanowi nie lada wyzwanie. Ze względu na obecność wielu różnych związków chemicznych, w tym produktów degradacji oraz metabolitów związków organicznych, jakości środowiska nie można ocenić na podstawie jedynie analizy chemicznej. Efekty synergizmu, takie jak potencjacja czy addycja, lub antagonizmu niektórych szkodliwych związków można określić jedynie z wykorzystaniem biotestów, mierzących biologiczną odpowiedź żywych organizmów na złożoną mieszaninę zanieczyszczeń.

Mikrobiotesty są bardzo przydatnym narzędziem, które umożliwia uzyskanie informacji na temat biodostępności i interakcji związków obecnych w próbce, a przez to oszacowanie ryzyka wobec organizmów żywych [410]. Biologiczna odpowiedź organizmu testowego zależy zarówno od rodzaju substancji toksycznych obecnych w próbce, jak również od skomplikowanych oddziaływań (synergistycznych bądź antagonistycznych) zanieczyszczeń [411]. Z tego względu wyniki testów toksyczności stanowią cenne uzupełnienie wyników uzyskiwanych za pomocą technik analitycznych.

Zagadnieniem toksyczności gleby zainteresowano się znacznie później niż toksycznością wód. Z tego względu ilość metod określania jej toksyczności jest znacznie mniejsza w porównaniu do metod dedykowanych środowisku wodnemu [412].

Do określenia toksyczności próbek można wykorzystać szereg mikroorganizmów. Pod wpływem obecności zanieczyszczeń pojawia się u nich stres chemiczny, objawiający się zmianą aktywności życiowej. Zachwianiu ulegają [412]:

- oddychanie,
- proces przemiany związków azotowych,
- proces przemiany związków węgla,
- aktywność dehydrogenazowa,
- biomasa.

W celu uzyskania jak najbardziej wyczerpującej informacji dotyczącej toksyczności próbek, zamiast pojedynczego testu warto zastosować baterię biotestów, tj. różne testy z wykorzystaniem organizmów reprezentujących różne poziomy łańcucha troficznego.

Obecnie produkowane są gotowe zestawy do oceny toksyczności próbek środowiskowych - zestawy typu Toxkit. Opracowane zostały pod kierunkiem profesora G. Persoone'a [413]. Do ich przeprowadzenia wykorzystuje się bakterie, rośliny oraz organizmy zwierzęce.

5.1. Biotesty z wykorzystaniem organizmów roślinnych

Biotesty z wykorzystaniem roślin są stosunkowo tanie i proste do przeprowadzenia. Do określenia toksyczności gleb wykorzystuje się rośliny nasienne. Wśród roślin najczęściej wykorzystywanych do oceny toksyczności gleby należy wymienić fasolę (*Phasolus aureus*), gorczycę (*Sinapis alba*), jęczmień (*Hordeum vulgare*), kapustę (*Brassica alba*, *Brassica campestris*, *Brassica campestris* var. *chinensis*), koniczynę (*Trifolium pretense*, *Trifolium ornithopodioides*), kukurydzę (*Zea mays*), owies (*Avena sativa*), pomidora (*Lycopersicon esculentum*), pszenicę (*Triticum aestivum*), rajgras angielski (*Lolium perenne*), ryż (*Oryza sativa*), rzepak (*Brassica napus*), rzepę (*Brassica rapa*), rzeżuchę (*Lepidium sativum*), rzodkiewkę (*Raphanus sativus*), sałatę (*Lactuca sativa*), sorgo (*Sorghum bicolor*, *Sorghum saccharatum*), wykę (*Vicia sativa*) i żyto (*Secale cereale*) [412].

Standardowa metoda oceny toksyczności gleby z wykorzystaniem roślin (metoda opracowana przez Organizację Współpracy Gospodarczej i Rozwoju) z 1983 roku polega na określaniu wpływu zanieczyszczeń na kiełkowanie i wzrost organizmów [412,414].

W normie PN-ISO 11269-1:1998 toksyczność określana jest jako stopień zahamowania wzrostu korzenia w porównaniu do wzrostu roślin testowych w warunkach optymalnych (kontrola). Metoda ta może być zastosowana do wszystkich rodzajów gleb, w tym sztucznie wytworzonych, oraz odpadów [412].

Do określenia toksyczności wód najczęściej wykorzystuje się glony, m.in. zielenice (*Selenastrum capricornutum*, *Scenedesmus subspicatus*, *Chlorella vulgaris*) i okrzemki (*Skeletonema costatum*, *Navicula seminulum*, *Navicula pelliculosa*, *Thalassiosira pseudomona*, *Phaedactylum tricornutum*) oraz rzęsę wodną (*Lemna* sp.). Ocena toksyczności próbek wód z wykorzystaniem glonów polega na zaszczepieniu wody odpowiednimi organizmami roślinnymi i inkubacji pod oświetleniem jarzeniowym o natężeniu 500 luksów przez 3 dni w temperaturze 21°C. Ocenę toksyczności określa się poprzez pomiar zagęszczenia komórek za pomocą licznika Coultera oraz opis strukturalnych zmian w komórkach roślin powstałych pod wpływem stresu toksykologicznego [412].

5.2. Biotesty z wykorzystaniem organizmów zwierzęcych

Do określania stopnia toksyczności gleby wykorzystuje się głównie bezkręgowce. Wśród zwierząt najczęściej wykorzystywanych do oceny toksyczności gleby należy wymienić dżdżownicę (*Eisenia foetida*, *Eisenia andrei*), łanochę (*Oxythyrea funesta*), koniki polne (*Chorthippus brunneus*), nicienie (*Caneorhabditis elegant*), roztocza (*Hypoaspis aculeifer*), skąposzczety (*Eisenia fetida*, *Enchytraeus albidus*, *Enchytraeus crypticus*), skoczogonki (*Folsomia candida*), stonogi (*Oniscus asellus*, *Porcellio scaber*) i ślimaki lądowe (*Helix aspersa*). Wśród zwierząt wykorzystywanych do oceny toksyczności próbek wód można wymienić bezkręgowce: kielże (*Gammarus lacustris*, *Gammarus faasciatus*, *Gammarus varsoviensis*), rozwielitki (*Daphnia pulex*, *Ceriodaphnia spp.*), raki (*Cambarus spp.*, *Orconectes spp.*, *Procambarus spp.*), jętki (*Hexagenia limbata*, *Hexagenia bilineata*), ślimaki (*Physa acuta*) oraz kręgowce: ryby, np. pstrąg tęczowy (*Salmo gairdneri*), pstrąg źródlany (*Salvelinus fontinalis*), karp (*Cyprinus Carpio*), ciernik (*Gasterosteus aculeatus*) [412].

Mierzonymi parametrami końcowymi są śmiertelność organizmów, zahamowanie wzrostu, spadek bioakumulacji i reprodukcji. Parametry te są silnie uzależnione od właściwości próbki, w tym jej pH, temperatury, zawartości materii organicznej, dostępu i rodzaju pożywienia, a w przypadku gleb także jej wilgotności oraz retencji wody.

5.3. Biotesty z wykorzystaniem bakterii

Testy z wykorzystaniem bakterii są przydatne do określenia genotoksycznych i mutagennych czynników środowiska. Bakterie szybko się rozmnażają, toteż w krótkim czasie można wyhodować kolonię liczącą miliony organizmów. Warto jednak zaznaczyć, że testy bakteryjne wykorzystuje się głównie do oceny genotoksyczności składników wody oraz ścieków, choć można je zastosować do oceny toksyczności ekstraktów próbek gleb. Wśród najczęściej stosowanych testów bakteryjnych należy wymienić:

- test Amesa – test rewersji mutacji, w którym bakterie wykorzystywane są do wykrycia mutacji punktowych (substytucję, addycję lub delecję jednej do kilku par zasad DNA). W teście wykorzystuje się mutanty szczepów *Salmonella typhimurium* LT2 serii TA, charakteryzujące się brakiem zdolności do samodzielnego syntetyzowania histydyny. Wzrost bakterii na pożywce pozbawionej histydyny będzie wskazywać na poziom mutacji polegającej na przywracaniu mutantom zdolności syntezy tego aminokwasu [412,415];

- test SOS-Chromotest – test polegający na wykorzystaniu systemu SOS komórki *Escherichia coli*, a następnie pomiarze ekspresji genów wchodzących w skład tego systemu pod wpływem obecności związków genotoksycznych. Główną rolę odgrywają dwa geny – *lexA*, kodujący represor dla 15 genów systemu SOS, oraz *recA*, kodujący białko zdolne do przecinania represora. Aktywność β -galaktozydazy, ściśle związana z ekspresją genu *sfiA* będzie wskazywała na poziom mutagenności [412];

- test YES/YAS – szybki, wysokiej czułości, oparty na drożdżach, łączony test w formacie mikropłytki do oznaczania związków o agonistycznych i antagonistycznych właściwościach estrogennych (YES) i androgennych (YAS) z zastosowaniem szczepów *Saccharomyces cerevisiae* oraz ludzkich receptorów estrogenowych (hER α) i androgenowych (hAR) [416];

- test Umu – test polegający na indukcji genu *UmuC* szczepu *Salmonella typhimurium* TA 1535/psk10002. Miarą indukcji tego genu jest aktywność β -galaktozydazy, która będzie wskazywać na poziom mutagenności [412];

- test Mutatox – test polegający na wykorzystaniu nie świecących szczepów bakterii *Vibrio fischeri*. Pod wpływem czynnika genotoksycznego, po określonym okresie inkubacji, następuje indukcja światła. Intensywność świecenia w porównaniu z próbką kontrolną będzie wskazywać na poziom mutagenności próbki [412,417].

5.4. Ocena jakości środowiska na podstawie biotestów

Nawet pełna analiza chemiczna związków bioakumulowanych nie jest wskaźnikiem toksyczności *per se* [418]. Jednak jej połączenie z innymi biologicznymi odpowiedziami (biomarkerami) oferuje więcej istotnych informacji dotyczących wpływu zanieczyszczeń na zdrowie organizmów i może pomóc uniknąć negatywnych skutków wynikających z gromadzenia się szkodliwych związków na wyższych poziomach hierarchicznych [418-423]. Biomarkery są wykorzystywane do charakteryzowania toksyczności i biodostępnej frakcji zanieczyszczeń, które są zazwyczaj obecne w postaci mieszanin; w ten sposób, mogą one służyć jako potencjalne narzędzia do oceny ryzyka ekologicznego [423-425].

Ekosystemy różnią się istotnie właściwościami fizykochemicznymi, które z kolei wpływają na biodostępność wybranych metali i związków organicznych. W dodatku, skład gatunkowy i ich względna wrażliwość zanieczyszczenia znacząco się różnić pomiędzy poszczególnymi ekosystemami, co może prowadzić do przeszacowania bądź niedoszacowania

zagrożenia dla organizmów zasiedlających dany ekosystem. Wyróżnia się dwie podstawowe niepewności, podczas zastosowania kryteriów jakości środowiska. W wyniku wzajemnego oddziaływania substancji toksycznych na siebie może dojść do:

- 1) sumowania efektu toksycznego poszczególnych związków – synergizm addytywny, bądź do znaczącego wzrostu toksyczności niż wynikałoby to z sumowania toksyczności poszczególnych substancji – synergizm hiperaddytywny,
- 2) osłabienia albo zniesienia toksyczności związków chemicznych – antagonizm [426].

Warto jednak zauważyć, że w wyniku adsorpcji na cząstkach bądź z powodu tworzenia się wiązań koordynacyjnych, biodostępna frakcja zanieczyszczeń jest mniejsza w warunkach polowych niż w testach przeprowadzanych w warunkach laboratoryjnych [427].

Stan ekologiczny środowiska, określony w warunkach polowych, oparty jest na pomiarach prowadzonych na szczeblu populacyjnym. Charakterystyka biologiczna ekosystemu (np. różnorodność, bogactwo, tolerancja gatunków / rodzin) może być określona z wykorzystaniem indeksów biotycznych. RDW przyczyniła się do rozwoju wskaźników biologicznych do oceny stanu ekologicznego środowiska [301]. Większość z tych wskaźników opierała się na skutkach eutrofizacji [428-430], procesach zakwaszania i zmianach hydromorfologicznych [430,431].

Obecnie społeczność naukowa dyskutuje nad potrzebą rozwoju i standaryzacji nowych rodzajów wskaźników biologicznych, takich jak biotesty i biomarkery, jako narzędzi monitorowania stanu środowiska. To naukowe podejście ma na celu zapewnienie bardziej realistycznej oceny skutków i ekspozycji organizmów żywych na stresory i określenie, czy wskaźniki ekotoksykologiczne mogą zastępować lub uzupełniać klasyczne indeksy wskaźnikowe [432-434].

Biotesty mogą przyczynić się do:

- określenia ilościowego rzeczywistej toksyczności danego elementu środowiska, wynikającej z obecności określonej mieszaniny biodostępnych związków organicznych i / lub nieorganicznych [435]
- poprawy zdolności ustalenia przyczyny braku stanu ekologicznego, zamykając luki między ekologią i chemią,
- opracowania studium silnie zmienionych wód (HMWB) dla klasyfikacji ich stanu ekologicznego.

Nazwą HMWB określa się wody o znacznie zmienionych cechach hydrologicznych lub morfologicznych, powstałych w wyniku zmian fizycznych związanych z działalnością

człowieka. Obecnie większość HMWB jest niesklasyfikowanych ze względu na trudności w ustaleniu i standaryzacji wskaźników biologicznych w obszarach nienaturalnych [436].

II. CEL PRACY

Głównym celem pracy jest wykorzystanie technik analitycznych oraz biotestów, do oceny jakości środowiska wokół zakładu utylizacji odpadów, na terenie którego prowadzone są procesy segregacji, recyklingu, kompostowania i odzysku biogazu, a także proces składowania odpadów.

Cele szczegółowe pracy obejmują:

- określenie jakości komponentów środowiska (wody i gleby) na podstawie wyników analiz uzyskanych za pomocą technik analitycznych,
- określenie jakości komponentów środowiska (wody i gleby) na podstawie wyników analiz uzyskanych za pomocą testów toksyczności,
- identyfikację oraz oszacowanie stężenia związków organicznych (również tych, których obecność w środowisku nie jest regulowana prawnie) w próbkach gleb,
- porównanie stanu chemicznego i fizycznego z ekologicznym stanem danych komponentów środowiska,
- określenie wpływu działalności zakładu utylizacji odpadów na jakość środowiska.

Do badań wytypowano próbki wód powierzchniowych, wód podziemnych, gleb powierzchniowych oraz profili glebowych (do głębokości 5 m ppt).

III. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

1. Analiza próbek z wykorzystaniem metod analitycznych

1.1. Aparatura

Podczas prowadzonych badań wykorzystywane były następujące urządzenia i elementy wyposażenia analitycznego:

- wytrząsarka laboratoryjna *Elpan* typu 357 (Polska),

- elektroda pH-metryczna EPP-3 *Elmetron* (Polska),
- łaźnia ultradźwiękowa *Bandelin Electronic Sonorex* (Niemcy),
- waga elektroniczna *Mettler Toledo XP50* (Polska),
- chromatograf gazowy *Agilent Technologies 7890A* (USA),
- spektrometr mas *Agilent Technologies 5975C* z jonizacją elektronową (USA),
- zestaw do przeprowadzenia ekstrakcji do fazy stałej SPE-12 G *J.T. Baker* (USA),
- wyparka *TurboVap® LV Caliper* (USA),
- dejonizator wody Millipore, *Milli-Q Water Purification System* (USA),
- atomowy spektrometr absorpcyjny z atomizacją płomieniową wyposażony w deuterową korekcję tła typu Ultra - Pulse, *SenSAA* , *GBC Scientific Equipment* (Australia),
- analizator rtęci MA - 2000, *Nippon Instruments Corporation* (Japonia),
- piec do wyprężania łódek ceramicznych (1150°C, 400V, 20.1A, 50/60Hz) – *Heraeus* (Niemcy),
- analizator elementarny CHNS/O *PerkinElmer 2400 Series II* (USA),
- mineralizator mikrofalowy Multiwave 3000, *Anton Paar* (Austria).

1.2. Odczynniki

W badaniach wykorzystano następujące odczynniki i wzorce:

- pentan (czystość 99%) *Sigma-Aldrich* (Niemcy),
- metanol (czystość 99,8%) *POCH* (Polska),
- dichlorometan (czystość 99,8%) *Sigma-Aldrich* (Niemcy),
- aceton (czystość 99,8%) *Sigma-Aldrich* (Niemcy),
- cykloheksan (czystość 99,5%) *Riedel-de Haen* (Niemcy),
- n-heksan (czystość 99%) *Riedel-de Haen* (Niemcy),
- kwas azotowy 65%, *Merck KGaA* (Niemcy),
- żel krzemionkowy 220-240 mesh *Sigma-Aldrich* (Niemcy),
- miedź sproszkowana *J.T. Baker* (Holandia),
- silanizowana wata szklana *Supleco* (USA),
- azot do odparowywania nadmiaru rozpuszczalnika z ekstraktu *Spawmet* (Polska),
- roztwór wzorcowy Cd^{2+} , 1000 ± 2 [$\mu\text{g/ml}$] w 5% HNO_3 , *J.T. Baker* (Holandia),
- miedź o uziarnieniu 0,1 do 0,5 mm *PerkinElmer* (USA),

- wolframian srebra na tlenku magnezu o uziarnieniu 0,85 do 1,7 mm *PerkinElmer* (USA),
- nikiel/tlenek chromu o uziarnieniu 0,85 do 1,7 mm *PerkinElmer* (USA),
- mieszanina 16 związków z grupy WWA w dichlorometanie: naftalen, benzo(a)antracen, chryzen, piren, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(a)piren, fluoranten, indeno(123-cd)piren, dibenzo(ah)antracen, benzo(ghi)perylen, antracen, acenaftylen, acenaften, fluoren, fenantren, o stężeniu każdego ze związków 2000 µg/ml *Restek Corporation* (USA),
- mieszanina 7 związków z grupy PCB nazwanych zgodnie z systemem IUPAC [437]: PCB#28 (2,4,4'-trichlorobifenyl), PCB#52 (2,2',5,5'-tetrachlorobifenyl), PCB#101 (2,2',4,5,5'-pentachlorobifenyl), PCB#118 (2,3',4,4',5'-pentachlorobifenyl), PCB#138 (2,2',3,4,4',5'-heksachlorobifenyl), PCB#153 (2,2',4,4',5,5'-heksachlorobifenyl), PCB#180 (2,2',3,4,4',5,5'-heptachlorobifenyl) w izooktanie o stężeniu każdego ze związków 5 µg/ml *Restek Corporation* (USA),
- certyfikowane, znaczone izotopowo wzorce związków z grupy PCB w nonanie: $^{13}\text{C}_{12}$ -PCB#28, $^{13}\text{C}_{12}$ -PCB#180, o stężeniu 40 µg/ml *Cambridge Isotope Laboratories* (USA),
- certyfikowane, znaczone izotopowo wzorce związków z grupy WWA w dichlorometanie: benzo(a)antracen-d12, naftalen-d8, o stężeniu 2000 µg/ml *Supelco* (USA).

1.3. Sprzęt laboratoryjny

Do badań wykorzystano następujący sprzęt i materiały laboratoryjne:

- handlowe kolumnienki ekstrakcyjne do SPE wypełnione żelam krzemionkowym o objętości 3 ml *J.T.Baker* (Holandia),
- fiołki szklane o objętości 1,5 ml *Agilent* (USA),
- folia uszczelniająca PARAFILM® *Merck* (Niemcy),
- szklane fiołki o pojemności 11 ml,
- strzykawki szklane o obj. 10 µl, 50 µl, 100 µl *Hamilton* (USA),
- pipety Pasteura,
- kolby miarowe z tworzywa sztucznego (poj. 25 ml),
- młyn do kawy *C. Giese KG* (Niemcy),

- łódeczki porcelanowe – *Nippon Instruments Corporation* (Japonia)

2. Oszacowanie toksyczności próbek z wykorzystaniem biotestów

2.1. Test Microtox®

Microtox® Acute Toxicity Test jest testem toksyczności ostrej firmy *Strategic Diagnostics Inc.* (USA). W skład zestawu służącego do przeprowadzenia tego testu wchodzi następujące elementy:

- analizator *Microtox® Model 500 Strategic Diagnostics Inc.* (USA),
- zliofilizowane bakterie bioluminescencyjne *Vibrio fischeri* - *Microtox® Acute Reagent*,
- roztwór regeneracyjny *Microtox® Reconstitution Solution*,
- roztwór do sporządzania rozcieńczeń – 2% NaCl - *Microtox® Diluent*,
- roztwór do nastawiania stężenia soli, optymalnego dla komórek bakteryjnych – 22% NaCl - *Microtox® Osmotic Adjusting Solution*,
- szklane kuwety firmy *Strategic Diagnostics Inc.* (USA).

2.2. Test Phytotoxkit F™

Test Phytotoxkit F™ jest test toksyczności chronicznej *MicroBioTests Inc.* (Belgia).

W skład zestawu służącego do przeprowadzenia tego testu wchodzi następujące elementy:

- fiolki z nasionami rośliny jednoliściennej *Sorghum saccharatum*,
- filtry papierowe o wysokiej czystości (8,7 x 12,5 cm, grubość 0,54 mm),
- polistyrenowe płytki testowe (210 x 155 x 8 mm),
- gleba referencyjna – standaryzowana.

2.3. Test Ostracodtoxkit F™

Test Ostracodtoxkit F™ jest 6-dniowym testem toksyczności chronicznej. W skład zestawu służącego do przeprowadzenia tego testu wchodzi następujące elementy:

- Mikroskop 10-12x (z podświetleniem dolnym i górnym),
- wielodołkowe płytki testowe,
- fiołki z z cystami *Heterocypris incongruens*,
- fiołki z proszkiem *Spirulina* dla wstępnego karmienia,
- fiołki z pokarmem z alg dla testów toks. chronicznej ze skorupiakami ostracod + medium uwalniające,
- płyn Lugola,
- osad referencyjny,
- szklane pipety (5x3) dla testów z *H. incongruens*,
- pipety z szerokim ujściem dla testów z *H. Incongruens*.

2.4. Test Thamnotoxkit FTM

Test Thamnotoxkit FTM jest 24-godzinnym testem toksyczności ostrej, do przeprowadzenia którego wykorzystano:

- wielodołkowe płytki testowe,
- fiołki z z cystami *Thamnocephalus platyurus*,
- polistyrenowe szalki Petriego,
- polistyrenowe mikropipety do przenoszenia mikroorganizmów.

2.5. Sprzęt laboratoryjny i aparatura

Do przeprowadzenia testów toksyczności zostały wykorzystane następujące materiały i elementy wyposażenia analitycznego:

- pojemniki tzw. „moczówki” o pojemności 50 ml,
- cylindry miarowe o pojemności 50 ml,
- wytrząsarka laboratoryjna *Elpan* typu 357 (Polska),
- wirówka AG Centrifuge 5702 *Eppendorf* (Niemcy),
- elektroda pH–metryczna EPP-3 *Elmetron* (Polska),
- pipety automatyczne *Labmate* (Polska),
- pipety automatyczne *Bionovo* (Polska),
- folia uszczelniająca PARAFILM® *Merck* (Niemcy),

- szklane fiołki o pojemności 1 l,
- cyfrowy aparat fotograficzny *Sony Cyber-shot* (Japonia),
- woda źródlana niegazowana *Żywiec Zdrój S.A.*, o zawartości składników mineralnych:
 - anion wodorowęglanowy – 131,06 mg/l,
 - anion fluorkowy – 0,07 mg/l,
 - kation magnezowy – 5,62 mg/l,
 - kation wapniowy – 41,69 mg/l,
 - kation sodowy – 9,65 mg/l,
 - suma składników mineralnych – 230 mg/l.

3. Obszar badań

Składowisko odpadów komunalnych w Gdańsku-Szadółkach powstało w miejscu dawnej zwirowni i od 1973 roku jest regularnie eksploatowane. Jego powierzchnia wynosi ok. 70 ha. Składowisko początkowo obsługiwało mieszkańców miasta i gminy Gdańsk, Żukowa, Kolbud, Pruszcz Gdański, Somonina, Przodkowa i Kartuz. Obecnie składowisko jest administrowane przez Zakład Utylizacyjny Sp. z o.o. w Gdańsku-Szadółkach (ZUT) i obsługuje mieszkańców miasta i gminy Gdańsk, miasta i gminy Żukowo, miasta i gminy Pruszcz Gdański, gminy Kolbudy [438].

3.1. Położenie

ZUT położony jest w południowo-zachodniej części miasta Gdańsk, około 8 km od centrum miasta, przy granicy z gminą Kolbudy. W jego skład wchodzi 17 nieruchomości gruntowych będących własnością Gminy Miasta Gdańska i podlegających użytkowaniu wieczystemu oraz dwie działki objęte prawem własności ZUT [438]. Zdjęcie satelitarne ZUT przedstawione jest na Rysunku 5. Granice Zakładu stanowią:

- ul. Jabłoniowa – od północy,
- Obwodnica Trójmiejska – od wschodu,

- grunty rolne i nieużytki położone w obrębie gminy Kolbudy – od południa i zachodu [439].



Rysunek 5. Zakład Utylizacyjny Sp. Z o.o. w Gdańsku-Szadółkach – zdjęcie satelitarne [440].

W pobliżu ZUT znajdują się dwa obiekty obszary objęte ochroną prawną:

1. Otomiński Obszar Chronionego Krajobrazu,
2. strefa ochronna ujęcia wody pitnej – „Straszyn” [439].

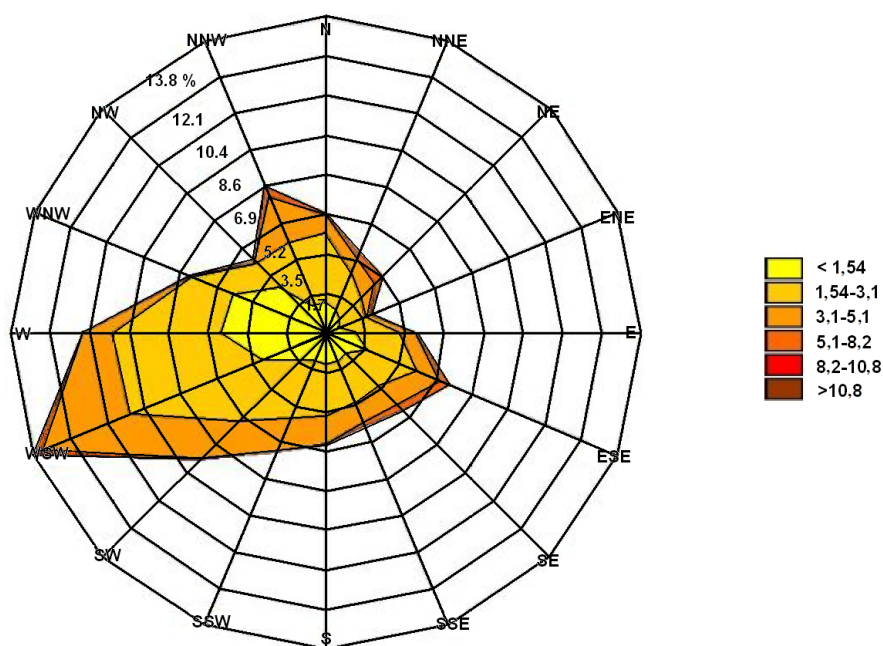
3.2. Warunki klimatyczne i hydrograficzne

ZUT położony jest w strefie przejściowej dwóch klimatów: pojeziernego i bałtyckiego. Dominujące są wiatry z zachodu, natomiast najrzadsze są wiatry wschodnie. Wiatry silne (o prędkości ponad 10 m/s) i bardzo silne (o prędkości powyżej 15 m/s) występują od października do marca, przy czym wiatry silne występują kilka razy częściej (przez 92 dni w roku) niż wiatry bardzo silne (11 dni w roku). W miesiącach wiosenno-letnich, od maja do lipca, występują wiatry słabe bądź cisza [439]. Średnie wartości

parametrów meteorologicznych w stacji Agencji Regionalnego Monitoringu Atmosfery Aglomeracji Gdańskiej (ARMAAG) położonej w Gdańsku-Szadółkach dla okresu grzewczego i letniego przedstawiono w Tabeli 11. Częstość występowania kierunków wiatrów (%) w roku 2010 na podstawie pomiarów sieci ARMAAG w Gdańsku-Szadółkach przedstawiono na Rysunku 6.

Tabela 11. Średnie wartości elementów meteorologicznych w stacji ARMAAG w Gdańsku-Szadółkach w latach 2010-2015 [441].

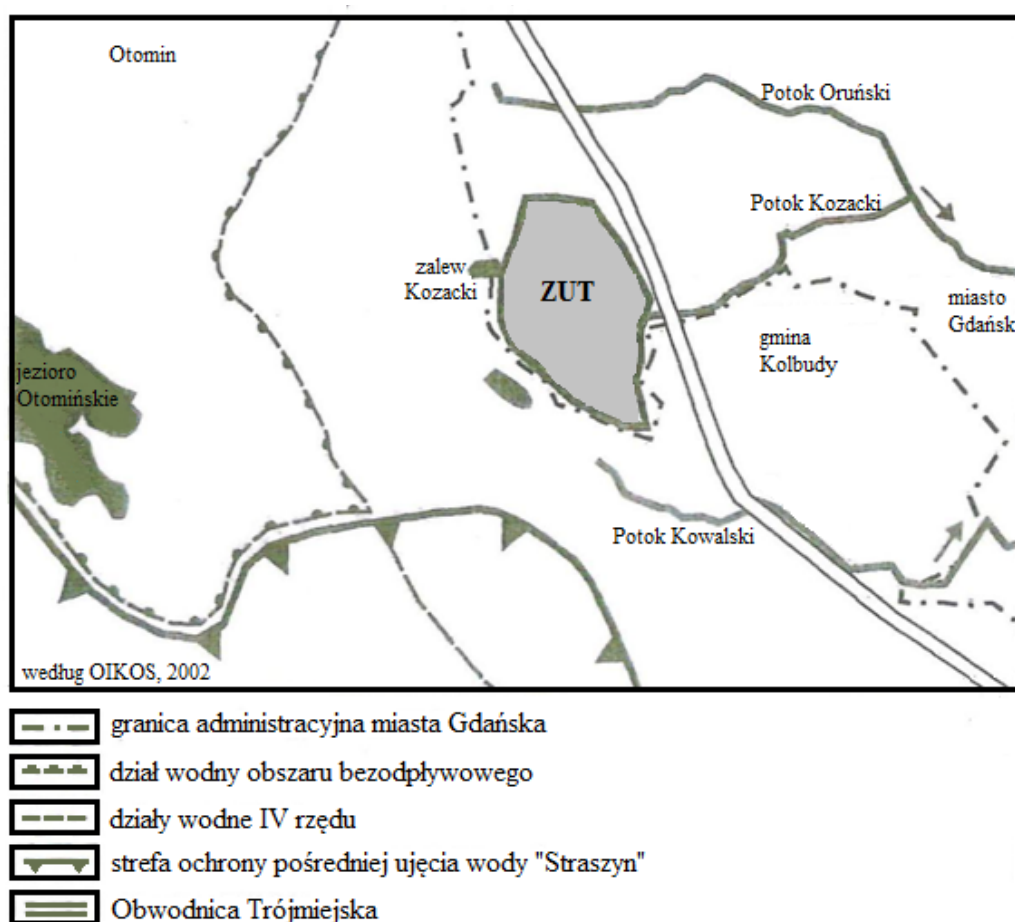
Rok	Temperatura [°C]		Wilgotność [%]		Prędkość wiatru [m/s]	
	Okres grzewczy	Okres letni	okres grzewczy	Okres letni	Okres grzewczy	Okres letni
2010	-0,3	14,2	81,1	73,2	2,5	1,9
2011	2,8	14,8	78,6	70,1	2,8	2,3
2012	1,9	14,3	78,7	68,9	2,7	2,1
2013	2,6	14,4	77,3	69,7	2,6	1,9
2014	3,8	15,1	77,8	66,6	2,6	2,1
2015	4,7	14,4	76,0	65,1	2,7	2,2



Rysunek 6. Róża wiatrów charakterystyczna dla rejonu stacji ARMAAG w Gdańsku-Szadółkach.

Pod względem hydrograficznym, teren ZUT zlokalizowany jest w dorzeczu Raduni w zlewni Potoku Oruńskiego, stanowiącego dopływ Kanału Raduńskiego. Wody Raduni uchodzą do Motławy, która następnie zasila Martwą Wisłę, uchodzącą do Zatoki Gdańskiej.

Fragment obszaru źródłkowego Potoku Oruńskiego tworzy powierzchniowo bezodpływowy Zalew Kozacki. Zalew ten powstał w wyniku zamknięcia wlotu Potoku Kozackiego do podziemnego kanału, który został wykonany przed uruchomieniem składowiska odpadów. Obecnie Potok Kozacki ma swój początek przy wschodniej granicy składowiska, a jego koryto okresowo jest suche w początkowym jego biegu. W pobliżu Zakładu przepływa również Potok Kowalski, który wspólnie z Potokiem Kozackim ma charakter drenujący i stanowi dopływ Potoku Oruńskiego [438]. Teren ZUT odwadniany jest w kierunku wschodnim. Lokalne warunki hydrograficzne przedstawione są na Rysunku 7.



Rysunek 7. Lokalne warunki hydrograficzne w rejonie ZUT [438].

3.3. Działalność

Składowisko w Gdańsku-Szadółkach początkowo stanowiło formę rekultywacji wyrobisk żwiru poprzez wypełnienie zagłębień terenu odpadami komunalnymi i spełniało

wszystkie wymagania przepisów krajowych dotyczących funkcjonowania składowiska odpadów. Wyznaczona wokół składowiska strefa ochronna wynosiła 300 m. W jego skład początkowo wchodziły dwa sektory, oznaczone jako 800/1 oraz 800/2. Wdrożenie dyrektyw unijnych wymusiło konieczność modernizacji istniejącego składowiska i przekształcenia go w nowoczesny Zakład Unieszkodliwiania Odpadów. Obiekt wzbogacony został o elementy umożliwiające odzysk materiałów i energii oraz unieszkodliwienie wybranych odpadów niebezpiecznych.

Obecnie, przedmiotem działalności podstawowej ZUT jest prowadzenie instalacji do składowania odpadów o pojemności całkowitej 25000 ton odpadów oraz zdolności przyjmowania powyżej 10 ton odpadów na dobę, z wyłączeniem odpadów obojętnych. Do tego celu służy kwatera 800/1, podzielona na sektory, które sukcesywnie są zapełniane odpadami.

W wyniku realizacji projektu "Modernizacja gospodarki odpadami komunalnymi w Gdańsku", ZUT został przebudowany, by spełniać normy ochrony środowiska wymagane w krajach UE.

Ważne inwestycje ZUT stanowią [442]:

- przygotowanie obwałowania pod budowę trzeciego sektora eksploatacyjnego, oznaczonego jako 800/3,
- utworzenie systemu przetwarzania strumienia odpadów, w którego skład wchodzi:
 - sortownia o przepustowości 140 000 ton odpadów rocznie,
 - kompleks kompostowni o rocznej zdolności przerobowej 40000 ton, obejmujący kompostownię kontenerową KNEER, kompostownię tunelową, plac dojrzwiania kompostu oraz segment jego uszlachetniania i dystrybucji.
 - segment przeróbki odpadów budowlanych,
 - segment demontażu odpadów wielkogabarytowych,
 - segment magazynowania odpadów niebezpiecznych,
 - segment magazynowania odpadów elektro RTV, AGD oraz sprzętu komputerowego,
- rozbudowa systemu odgazowania składowiska oraz budowa generatorów z napędem biogazowym, służących do przetwarzania gazu składowiskowego na energię elektryczną oraz ciepłą; dystrybucja energii elektrycznej,

- utworzenie systemu odbioru i podczyszczalni ścieków (socjalno-bytowych i technologicznych) oraz odcieków,
- modernizacja kompostowni kontenerowej,
- utworzenie infrastruktury zmniejszającej uciążliwość działalności ZUT dla środowiska i wspomagającej prawidłowe funkcjonowanie Zakładu.

ZUT, jako jeden z pierwszych w Polsce, uzyskał pozytywną decyzję Ministerstwa Rolnictwa i Rozwoju Wsi dotyczącą dopuszczenia do obrotu organicznego środka poprawiającego właściwości gleby, wytworzonego w procesie kompostowania segregowanych odpadów mokrych [442].

Ważną inwestycją ZUT jest budowa regionalnej spalarni odpadów w Gdańsku-Szadółkach. Zakład Termicznego Przekształcania Odpadów, stanowiący element dopełniający system gospodarki odpadami w regionie, prawdopodobnie będzie pierwszym obiektem w Polsce, który przetwarza wyłącznie tzw. frakcję resztkową, czyli wysegregowaną, wysoko energetyczną frakcję odpadów. Uzyskana energia z tej frakcji będzie porównywalna z energią otrzymywaną z węgla brunatnego [442].

4. Pobieranie próbek

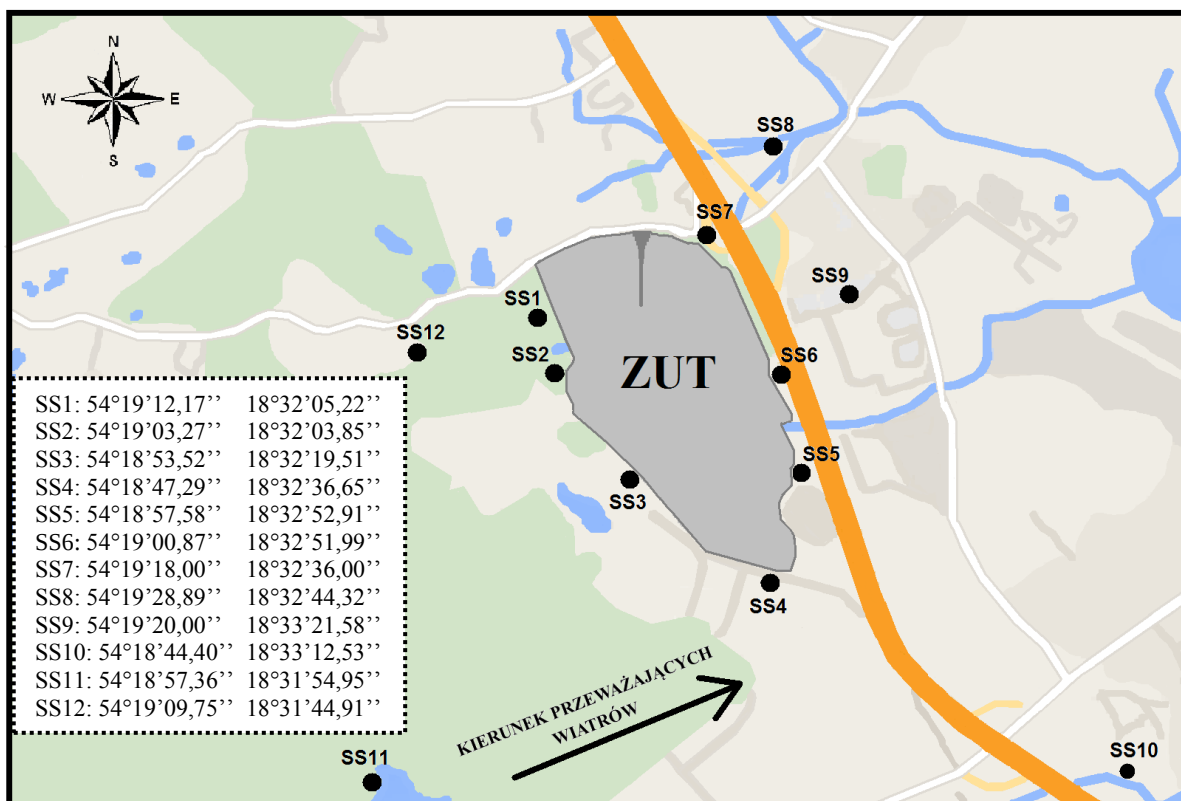
4.1. Pobieranie próbek gleb

Do badań ukierunkowanych na ocenę jakości gleb terenów przyległych do ZUT wytypowano 12 punktów, w których pobrane zostały próbki gleby powierzchniowej (z głębokości do 20 cm) i próbki profili. Na Rysunku 8 przedstawiono mapę z lokalizacją wykonanych sond penetracyjnych.

Próbki pobierano za pomocą świrdrów okienkowych (Rysunek 9).

4.2. Pobieranie próbek wód

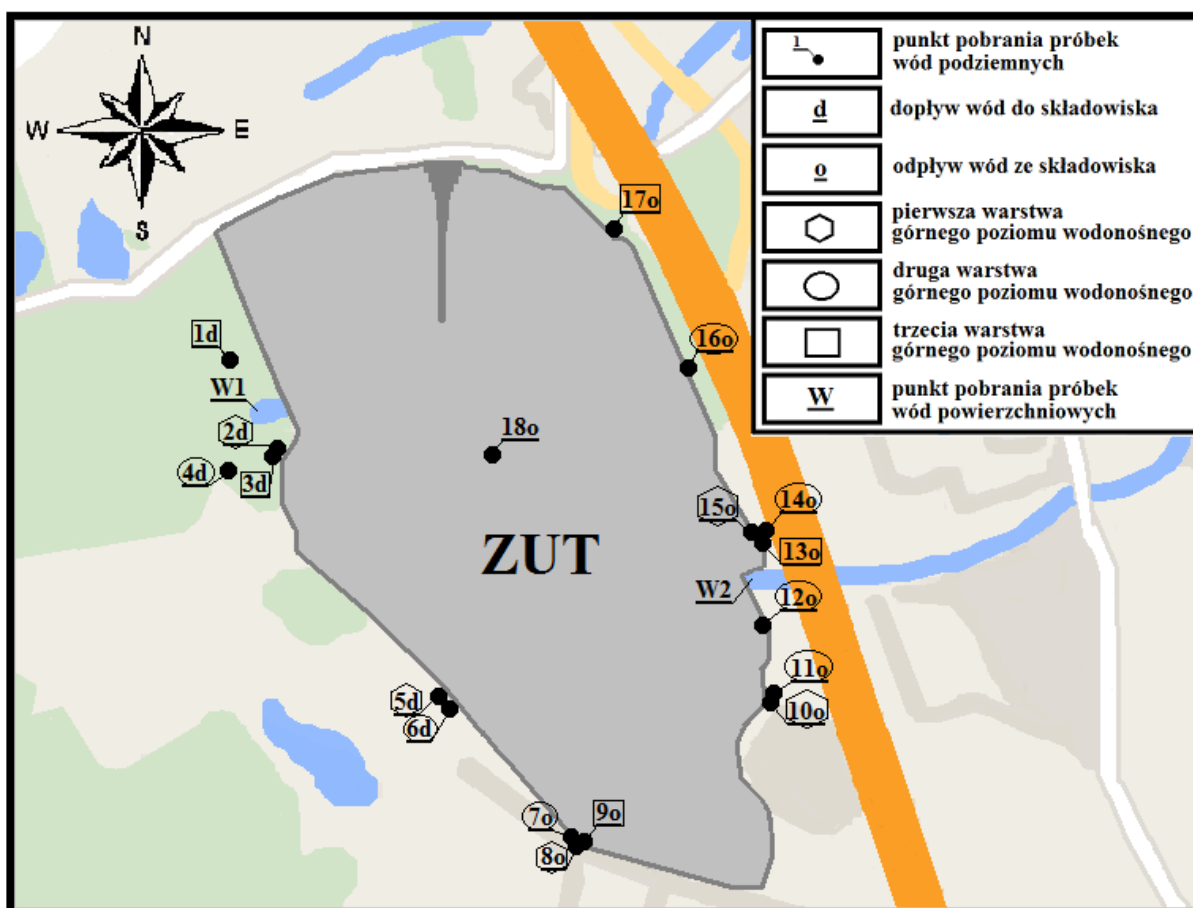
Próbki wód powierzchniowych i podziemnych pobierane były co kwartał w latach 2011-2014. Lokalizację punktów pobierania próbek wód powierzchniowych i podziemnych przedstawiono na Rysunku 10. Próbki wód powierzchniowych pobierano z górnego (W1) i dolnego (W2) biegu Potoku Kozackiego. Próbki wód podziemnych (1-18) pobierano z otworów piezometrycznych.



Rysunek 8. Mapa z lokalizacją wykonanych sond penetracyjnych: SS1-SS12 (skala 1:10000) oraz współrzędne geograficzne poszczególnych otworów.



Rysunek 9. Świdry okienkowe wykorzystane do pobierania próbek gleb.



Rysunek 10. Mapa z lokalizacją punktów pobierania próbek wód.

Próbki wód pobierane były przy użyciu czerpaka, zgodnie z normą PN-EN 5667-6:2003, do butelek wykonanych ze szkła boro krzemianowego o objętości 1l, zamykanych za pomocą nakrętek zaopatrzonych w podkładkę teflonową. Przed pobraniem próbki, butelki przemywane były pobieraną wodą, a następnie napełniane „do pełna”, bez wprowadzania do butelek zawiesiny. Pobrane próbki były natychmiast transportowane do laboratorium i przechowywane w temp. 4°C, do momentu wykonania wszystkich oznaczeń.

5. Procedury analityczne

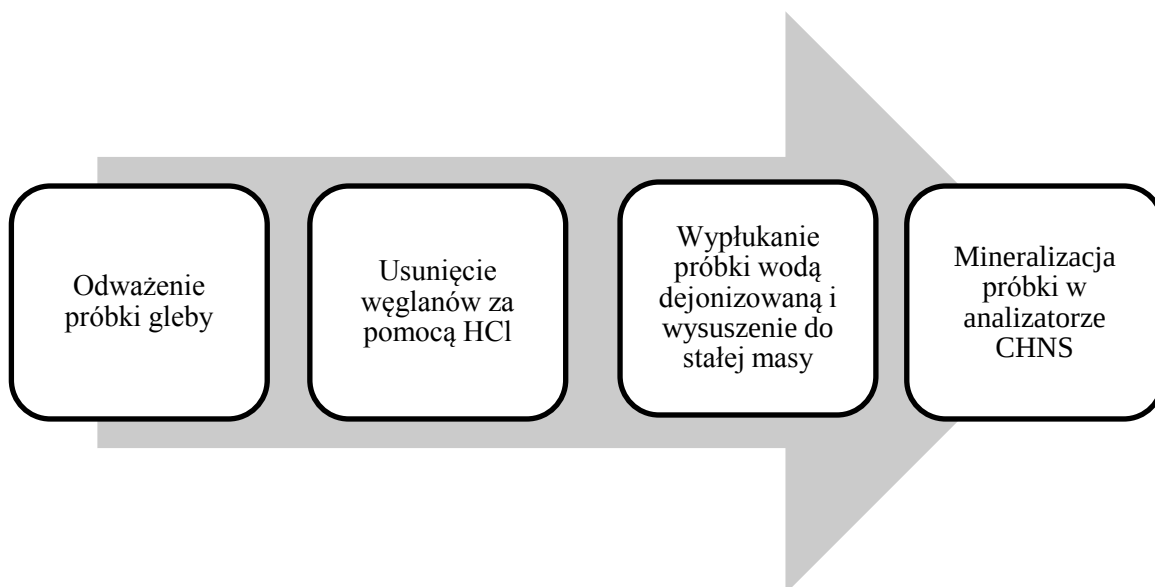
5.1. Procedury analityczne – próbki gleb

Etap przygotowania próbek gleb przed przystąpieniem do oznaczeń końcowych obejmował liofilizację, homogenizację oraz:

- ekstrakcję – w przypadku analiz chromatograficznych
- mineralizację – w przypadku oznaczeń z wykorzystaniem techniki FAAS.

5.1.1. Oznaczenie OWO

Określenie OWO polegało na oznaczeniu ilościowym produktów spalania powstałych w wyniku mineralizacji w analizatorze elementarnym CHNS/O PerkinElmer 2400. Procedurę oznaczenia OWO przedstawiono na Rysunku 11.



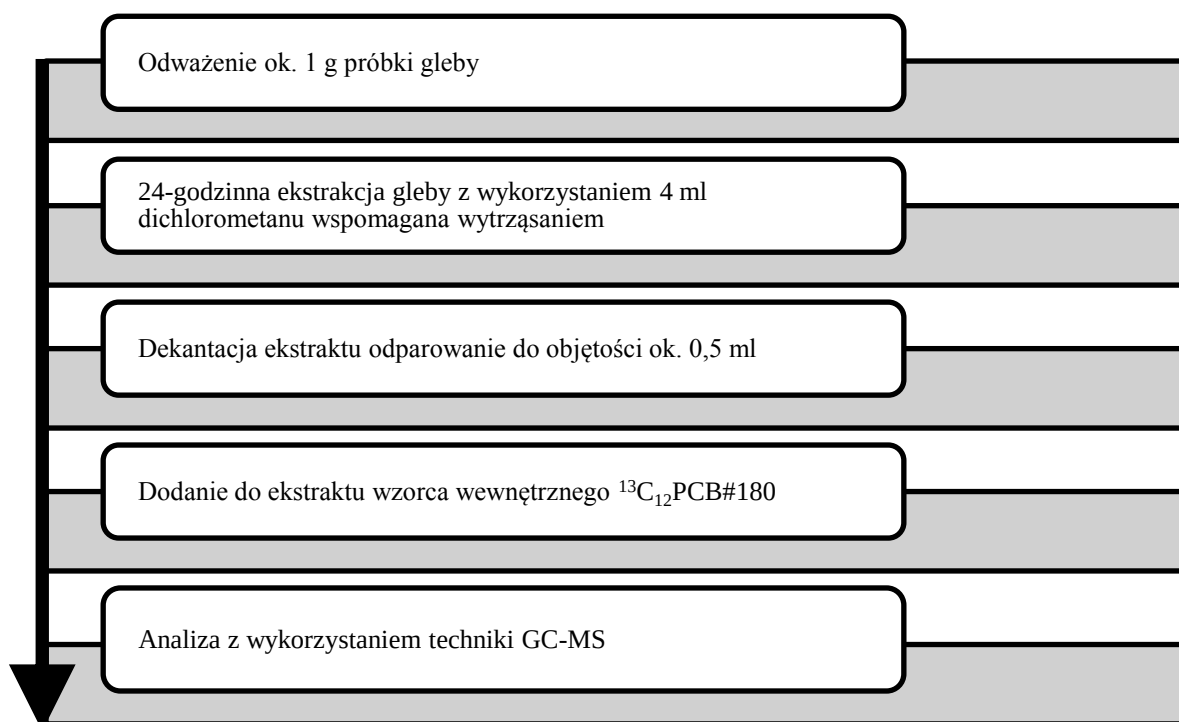
Rysunek 11. Schemat procedury oznaczania OWO w próbkach gleb.

Oznaczanie parametru OWO w próbkach gleb przeprowadzono w Zakładzie Chemii Morza i Ochrony Środowiska Morskiego Instytutu Oceanografii Uniwersytetu Gdańskiego.

5.1.2. Procedura identyfikacji związków organicznych w próbkach gleb

Zastosowaną techniką izolacji analitów z matrycy pierwotnej była ekstrakcja typu ciało stałe-ciecz wspomagana wytrząsaniem, z wykorzystaniem dichlorometanu jako rozpuszczalnika. Do analizy wykorzystano chromatograf gazowy *Agilent Technologies 7890A* sprzężony ze spektrometrem mas *Agilent Technologies 5975C* z jonizacją elektronową pracujący w trybie SCAN (Rysunek 12).

Warunki pracy układu GC-MS zestawiono w Tabeli 12.



Rysunek 12. Schemat procedury identyfikacji związków organicznych w próbkach gleby.

Tabela 12. Warunki pracy układu GC-MS podczas analizy ekstraktów próbek gleb.

Parametr	Wartość parametru
System dozowania próbki	<i>Splitless</i> - bez podziału strumienia gazu
Objętość dozowanej próbki	2 µl
Gaz nośny	hel
System integrujący	MSD ChemStation
Kolumna	ZB - 5MS, 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm
Program temperaturowy	40°C przez 8 min 40°C do 180°C (5°/min) 180°C do 300°C (10°/min) 300°C (izoterma przez 17 min)

Identyfikację związków przeprowadzono na podstawie danych literaturowych oraz porównania otrzymanych widm mas z widmami mas znajdującymi się w bibliotece widm. W celu oszacowania ilościowego wyekstrahowanych związków wykorzystano metodę wzorca wewnętrznego. Ilość analitów w próbce oszacowano stosując Równanie 1.

$$mA_p = mW_p \times \frac{hA_p}{hW_p} \quad /1/$$

gdzie:

mA_p – masa analitu w próbce rzeczywistej,

mW_p – masa wzorca wewnętrznego w próbce rzeczywistej,

hA_p – pole powierzchni piksu analitu w próbce rzeczywistej,

hW_p – pole powierzchni piksu wzorca wewnętrznego w próbce rzeczywistej,

5.1.3. Procedury oznaczania związków z grupy WWA i PCB w próbkach gleby

Do oznaczenia związków z grupy WWA i PCB wykorzystana została procedura opracowana w Katedrze Chemii Analitycznej Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej. W pracy oznaczano stężenia 16 związków z grupy WWA znajdujących się na liście EPA: naftalen - Nap, acenaftylen - Acy, acenaften - Ace, fluoren - Flu, fenantren - Phe, antracen - An, fluoranten - Fla, piren - Py, benzo(a)antracen - B(a)A, chryzen - Chy, benzo(b)fluoranten - B(b)F, benzo(k)fluoranten - B(k)F, benzo(a)piren - B(a)P, dibenzo(ah)antracen - DB(ah)A, benzo(ghi)perylen - B(ghi)P, indeno(123-cd)piren - I(123-cd)P oraz 7 związków z grupy PCB: PCB#28, PCB#52, PCB#101, PCB#118, PCB#138, PCB#153, PCB#180.

Schemat wykorzystanej procedury oznaczania związków z grupy WWA i PCB w próbkach gleby przedstawiono na Rysunku 13.

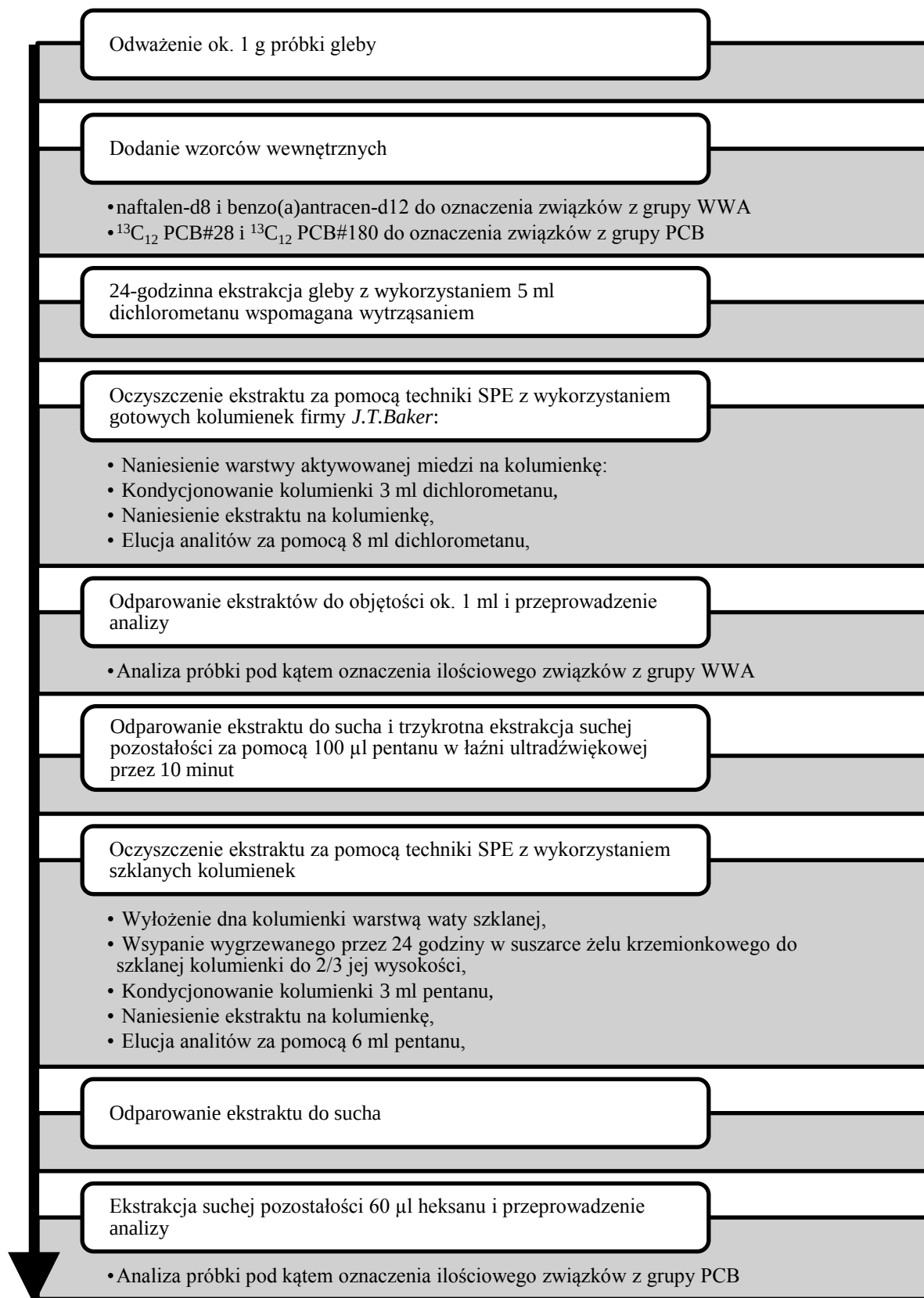
W badaniach wykorzystano technikę GC-MS z jonizacją elektronową pracującą w trybie SIM. Warunki pracy układu GC-MS zostały dobrane w oparciu o opracowaną w Katedrze Chemii Analitycznej procedurę, a informacje na temat tych warunków zestawiono w Tabeli 13.

Identyfikację związków przeprowadzono na podstawie porównania czasów retencji wybranych związków z grupy WWA i PCB w próbkach wzorcowych oraz próbkach rzeczywistych. W celu oznaczenia ilościowego wybranych analitów wykorzystano metodę wzorca wewnętrznego (MWW). Do oznaczenia związków z grupy WWA, do próbki zostały dodane znaczone izotopowo (^2H) związki:

- naftalen-d8 (Nap-d8),
- benzo(a)antracen-d12 (B(a)A-d12).

Do oznaczenia związków z grupy PCB, do próbki dodano określoną ilość znakowanych izotopowo (^{13}C) związków:

- $^{13}\text{C}_{12}$ PCB#28,
- $^{13}\text{C}_{12}$ PCB#180.



Rysunek 13. Schemat zastosowanej procedury izolacji i oznaczania związków z grupy WWA i PCB.

Tabela 13. Warunki pracy układu GC-MS podczas oznaczania związków z grupy WWA i PCB w próbkach gleb.

Parametr	WWA	PCB
System dozowania próbki	Splitless - bez podziału strumienia gazu	
Objętość dozowanej próbki	2 µl	
Gaz nośny	hel	
System integrujący	MSD ChemStation	
Kolumna	ZB - 5MS, 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm	
Program temperaturowy	40°C do 120°C (40°/min) 120°C do 280°C (5°/min) 280°C (izoterma przez 17 min)	40°C do 120°C (40°/min) 120°C do 280°C (5°/min) 280°C (izoterma przez 5 min)

Informacje na temat czasów retencji oraz monitorowanych jonów fragmentacyjnych wzorców wewnętrznych oraz poszczególnych związków z grupy WWA przedstawiono w Tabeli 14, natomiast wzorców oraz związków z grupy PCB przedstawiono w Tabeli 15.

Tabela 14. Informacje dotyczące czasu retencji i monitorowanych jonów fragmentacyjnych wybranych związków z grupy WWA.

Analit	Czas retencji [min]	Jony monitorowane		Analit	Czas retencji [min]	Jony monitorowane	
Nap-d8	4,5	136		B(a)A-d12	26,5	240	
Nap	4,5	127	128	B(a)A	26,5	226	228
Acy	8,3	151	152	Chy	26,7	226	228
Ace	9,0	153	154	B(b)F	31,6	250	252
Flu	10,9	165	166	B(k)F	31,6	250	252
Phe	14,7	176	178	B(a)P	32,5	250	252
An	14,9	176	178	I(123-cd)P	37,0	276	277
Fla	20,0	202	203	DB(ah)A	37,3	278	279
Py	20,9	202	203	B(ghi)P	38,2	276	277

Tabela 15. Informacje dotyczące czasu retencji i monitorowanych jonów fragmentacyjnych wybranych związków z grupy PCB.

Analit	Czas retencji [min]	Jony monitorowane	
PCB#28	16,4	256	258
¹³ C ₁₂ PCB#28	16,4	268	270
PCB#52	17,6	290	292
PCB#101	20,8	326	328
PCB#118	23,1	326	328
PCB#138	24,8	360	362
PCB#153	23,8	360	362
PCB#180	27,2	394	396
¹³ C ₁₂ PCB#180	27,2	406	408

Zawartość wybranych związków w próbce została obliczona na podstawie powierzchni sygnałów poszczególnych analitów oraz wzorców wewnętrznych w roztworze wzorcowym i próbce rzeczywistej. Ilość analitów w próbce obliczono stosując Równanie 2.

$$mA_p = mW_p \times \frac{hA_p}{hW_p} \times \frac{mA_w}{mW_w} \times \frac{hW_w}{hA_w} \quad /2/$$

gdzie:

mA_p – masa analitu w próbce rzeczywistej,

mW_p – masa wzorca wewnętrznego w próbce rzeczywistej,

hA_p – pole powierzchni piku analitu w próbce rzeczywistej,

hW_p – pole powierzchni piku wzorca wewnętrznego w próbce rzeczywistej,

mA_w – masa analitu w roztworze wzorcowym,

mW_w – masa wzorca wewnętrznego w roztworze wzorcowym,

hW_w – pole powierzchni piku wzorca wewnętrznego w roztworze wzorcowym,

hA_w – pole powierzchni piku analitu w roztworze wzorcowym.

Przed oznaczeniem związków z grupy WWA i PCB przeprowadzono:

- kalibrację układu GC-MS,
- wyznaczono podstawowe parametry walidacyjne metodyki.

5.1.3.1. Kalibracja układu GC-MS

Jedną z metod kalibracji procedury analitycznej jest kalibracja przeprowadzona w oparciu o krzywe kalibracyjne sporządzane dla roztworów wzorcowych zawierających:

- anality o różnym znanym stężeniu,
- wzorce wewnętrzne o stałym znanym stężeniu.

Istotą tej metody jest wyznaczenie zależności pomiędzy stężeniem i polem powierzchni piku każdej z oznaczanych substancji a stężeniem i polem powierzchni piku wzorca wewnętrznego.

Na podstawie otrzymanych wyników z punktów pomiarowych, z których każdy jest średnią arytmetyczną z trzech równoległych oznaczeń, wyznaczono krzywe kalibracyjne. Dla

każdego z analitów, w wybranym zakresie pomiarowym krzywe mają charakter liniowy, o czym świadczą wysokie wartości współczynników regresji.

W oparciu o uzyskane krzywe kalibracyjne wyznaczono podstawowe parametry walidacyjne.

5.1.3.2. Wyznaczenie parametrów walidacyjnych

Granice wykrywalności i oznaczalności są parametrami, które odgrywają istotną rolę w procesie walidacji metodyki analitycznej.

LOD jest to najmniejsza ilość lub stężenie związku możliwe do wykrycia za pomocą danej metody czy techniki analitycznej z określonym prawdopodobieństwem. Natomiast granica oznaczalności (LOQ) jest to najmniejsza ilość lub stężenie możliwe do ilościowego oznaczenia z wykorzystaniem danej metodyki analitycznej z założoną dokładnością, precyzją oraz niepewnością.

Do wyznaczenia wartości liczbowej granicy wykrywalności dla poszczególnych analitów z grupy WWA i PCB posłużono się Równaniem 3.

$$LOD = \frac{3,3 \times S}{a} \quad /3/$$

gdzie:

S – odchylenie standardowe współczynnika odpowiedzi spektrometru mas przy najmniejszym stężeniu mieszaniny 16 związków z grupy WWA lub 7 związków z grupy PCB,

a - współczynnik kierunkowy krzywej kalibracyjnej

Przy wyznaczaniu wartości liczbowej granicy oznaczalności posłużono się Równaniem 4.

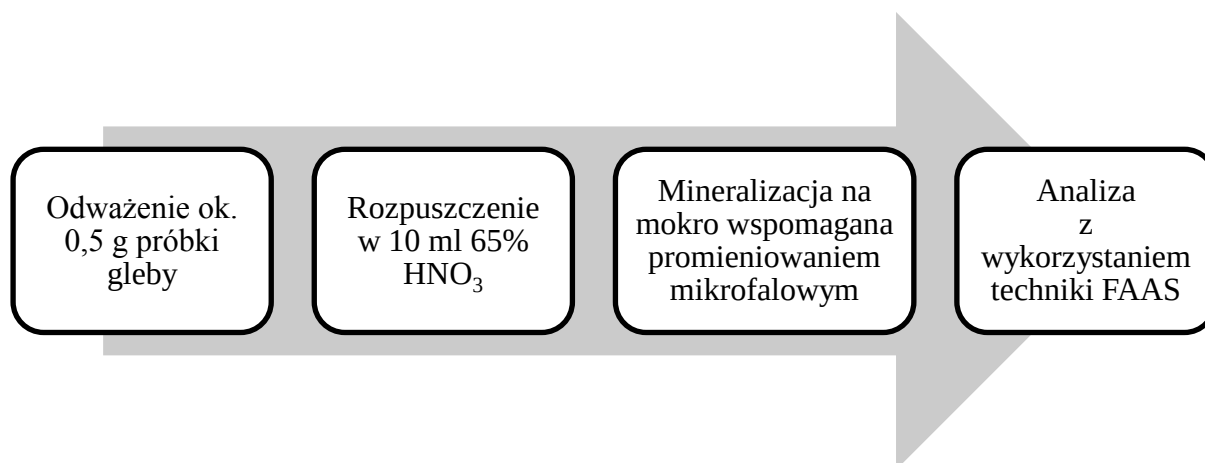
$$LOQ = 3 \times LOD \quad /4/$$

Parametry uzyskanych krzywych kalibracyjnych analitów oraz obliczone wartości liczbowe LOD i granic oznaczalności LOQ dla poszczególnych analitów z grupy WWA i PCB zestawiono w Załączniku 1.

5.1.4. Procedura oznaczania metali ciężkich w próbkach gleby

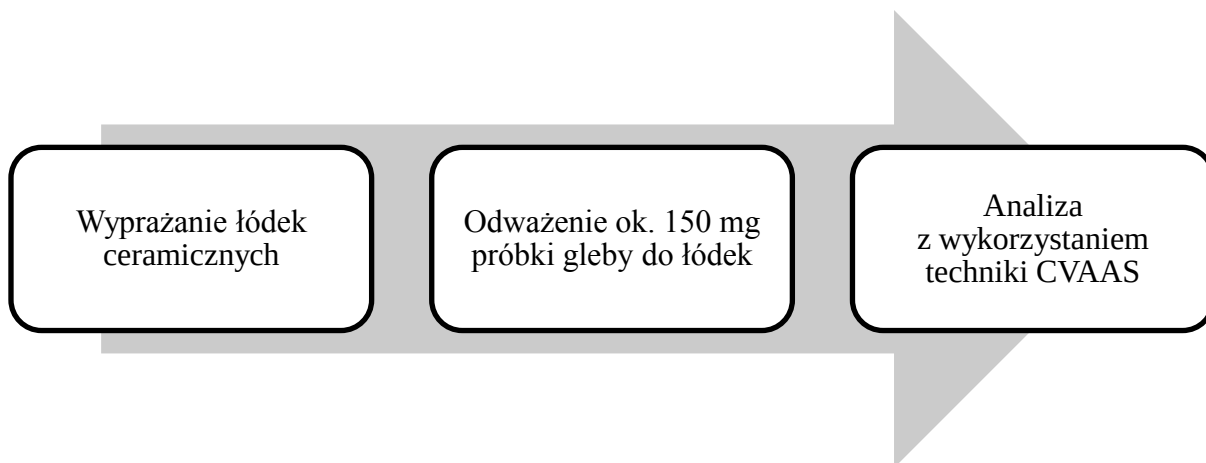
Ze względu na reżim czasowy i ograniczenia aparaturowe, spośród metali ciężkich oznaczono dwa – kadm oraz rtęć.

Pomiar zawartości kadmu w próbkach gleby przeprowadzono z wykorzystaniem techniki FAAS. W pomiarach wykorzystano AAS z atomizacją płomieniową firmy GBC Scientific Equipment (Australia). Schemat zastosowanej procedury przedstawiono na Rysunku 14. Pomiar absorbancji promieniowania przeprowadzono przy długości fali 228,8 nm.



Rysunek 14. Schemat procedury analitycznej oznaczania zawartości kadmu w próbkach gleb.

Pomiar zawartości rtęci w próbkach gleby przeprowadzono z wykorzystaniem techniki CVAAS. W pomiarach wykorzystano automatyczny analizator rtęci MA-2 firmy NIC (Japonia). Schemat zastosowanej procedury przedstawiono na Rysunku 15. Pomiaru absorpcji promieniowania dokonano przy długości fali 253,7 nm.



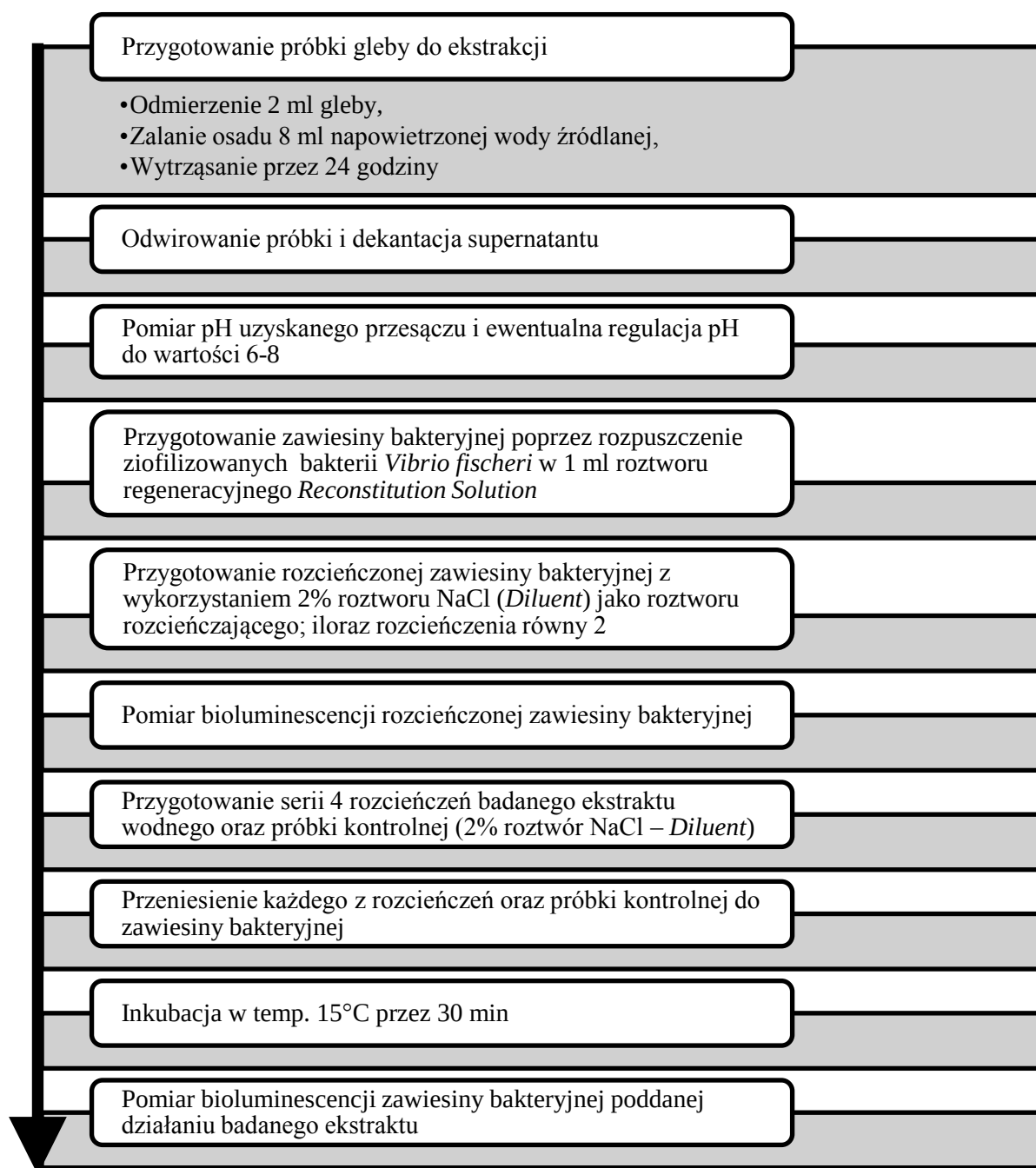
Rysunek 15. Schemat procedury analitycznej oznaczania zawartości rtęci w próbkach gleb.

Etap kalibracji polegał na sporządzeniu krzywej wzorcowej dla kadmu i rtęci. Na podstawie uzyskanych krzywych kalibracyjnych wyznaczone zostały współczynniki regresji świadczące o liniowości metody w danym zakresie stężeń. Ponadto w oparciu o uzyskaną krzywą wyznaczone zostały podstawowe parametry walidacyjne. Uzyskane wyniki przedstawiono w Załączniku 2.

5.2. Oszacowanie toksyczności próbek gleb z wykorzystaniem biotestów

5.2.1. Pomiar toksyczności ostrej z wykorzystaniem testu Microtox®

Test Microtox® wykorzystywany jest do pomiaru toksyczności ostrej próbek wodnych. W celu wykorzystania tego testu do oceny toksyczności próbek gleby, przeprowadzono ekstrakcję typu ciało stałe-ciecz, wykorzystując jako medium ekstrakcyjne wodę źródlaną firmy *Żywiec Zdrój Sp. z o.o.* Stosunek objętościowy gleby do wody wynosił 1:4. Do pomiaru toksyczności próbek wybrano procedurę oznaczoną jako „81,9% Basic Test”, dostępną w oprogramowaniu *MicrotoxOmni™* (firmy *Strategic Diagnostics Inc., USA*) przeznaczonym dla analizatora *Microtox® Model 500*. Wybrana procedura jest testem podstawowym wykorzystującym do pomiarów liofilizowane bakterie morskie *Vibrio fischeri* i przeprowadzanym bez powtórzeń dla jednej próbki kontrolnej i czterech rozcieńczeń o ilorazie 2 rozpoczynając od stężenia 81,9%. Schemat procedury wyznaczania toksyczności próbek gleb z wykorzystaniem testu Microtox® przedstawiono na Rysunku 16.

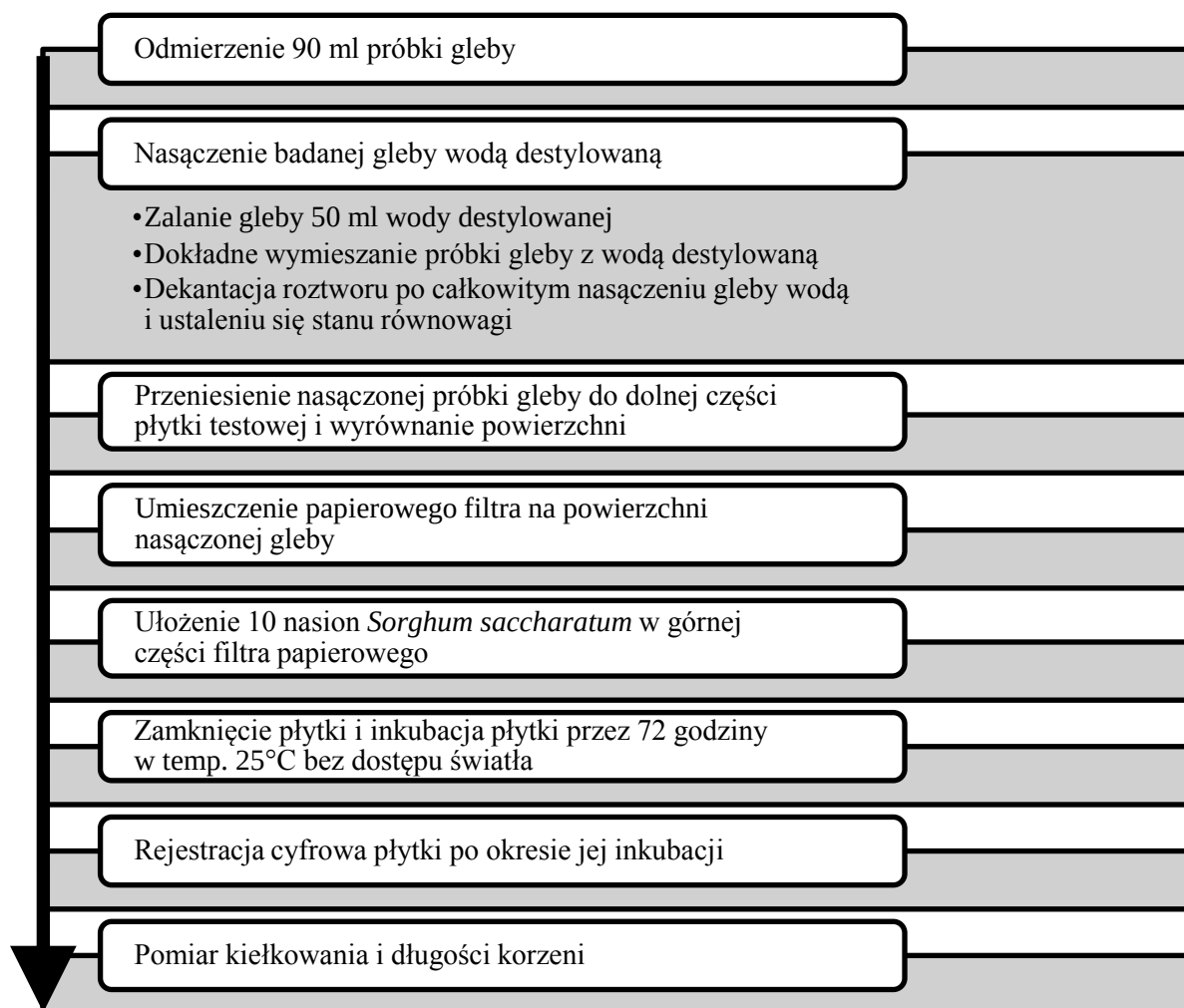


Rysunek 16. Schemat procedury określenia toksyczności próbek gleb z wykorzystaniem testu Microtox®.

5.2.2. Procedura przeprowadzania pomiarów toksyczności chronicznej z wykorzystaniem testu Phytotoxkit F™

Do pomiaru toksyczności chronicznej gleb wykonano test Phytotoxkit F™ z wykorzystaniem rośliny jednoliściennej *Sorghum saccharatum* jako organizmu

wskaźnikowego. Zasada testu Phytotoxkit FTM opiera się na pomiarze ilości kiełkujących nasion i pomiarze zahamowania wzrostu korzeni rośliny po 72-godzinnej ekspozycji nasion na działanie substancji toksycznych obecnych w badanej próbce gleby bądź osadu. Schemat przeprowadzenia testu Phytotoxkit FTM przedstawiono na Rysunku 17.



Rysunek 17. Schemat procedury przeprowadzenia testu Phytotoxkit FTM.

Do analizy obrazu wykorzystany został program „Image Tools”. Toksyczność gleb wobec rośliny *S. saccharatum* określona została na podstawie procentowej wartości zahamowania kiełkowania nasion i wzrostu korzeni obliczanej w oparciu o wartości liczbowe kiełkowania nasion i wzrostu korzenia rośliny, uzyskane dla próbki kontrolnej.

5.2.3. Procedura przeprowadzania pomiarów toksyczności chronicznej z wykorzystaniem testu Ostracodtoxkit F™

Do pomiaru toksyczności chronicznej gleb wykorzystano test Ostracodtoxkit F™ z wykorzystaniem skorupiaka *Heterocypris incongruens* jako organizmu wskaźnikowego. Zasada testu Ostracodtoxkit F™ opiera się na pomiarze śmiertelności i zahamowania wzrostu po 6-dniowej ekspozycji organizmów na działanie substancji toksycznych obecnych w badanej próbce gleby bądź osadu. Schemat przeprowadzenia testu Ostracodtoxkit F™ przedstawiono na Rysunku 18.

Toksyczność gleb wobec skorupiaka *H. incongruens* określona została na podstawie wartości uzyskanych dla próbki kontrolnej z wykorzystaniem Równania 5 oraz 6.

$$\text{zahamowanie wzrostu} = \left(\frac{L_k - L_p}{L_p} \right) \times 100\% \quad /5/$$

gdzie: L_k – długość skorupiaka po 6 dniach inkubacji [μm],

L_p – początkowa długość skorupiaka [μm].

$$\text{śmiertelność} = \left(100 - \frac{L_{pr}}{L_{kont}} \right) \times 100\% \quad /6/$$

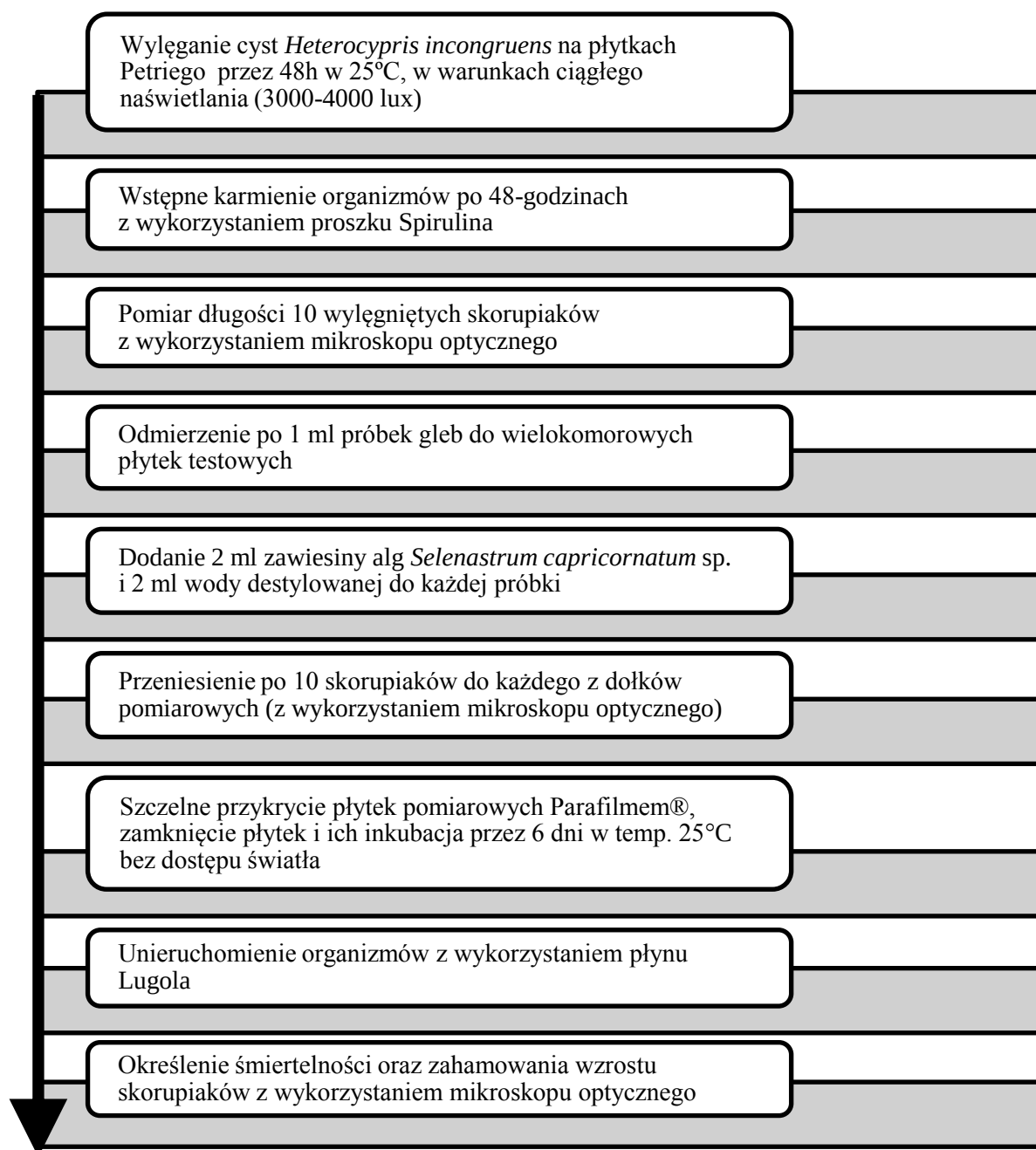
gdzie: L_{pr} – długość skorupiaka w próbce testowej [μm],

L_{kont} – długość skorupiaka w próbce kontrolnej [μm].

Test uznaje się za przeprowadzony prawidłowo, jeżeli śmiertelność organizmów w próbce kontrolnej wynosi poniżej 20%, a średni przyrost długości organizmów powyżej 400 μm . Wymagania te zostały spełnione dla wszystkich badanych próbek.

5.3. Procedury analityczne - próbki wód

ZUT, stosując się do obowiązujących przepisów, wykonuje działania oceniające wpływ eksploatacji składowiska na parametry fizyko-chemiczne próbek wód powierzchniowych oraz podziemnych. Monitoringiem objęte zostały również studnie



Rysunek 18. Schemat procedury określania toksyczności próbek gleb z wykorzystaniem testu Ostracodtoxkit F™.

barierowe. Analizę próbek wód podziemnych i powierzchniowych ze składowiska, na zlecenie ZUT, przeprowadziło Laboratorium Badań Środowiskowych akredytowane przez Polskie Centrum Akredytacji.

Zakres badań oraz wykorzystane procedury badawcze przedstawiono w Tabeli 16.

Tabela 16. Procedury analizy próbek wód podziemnych i powierzchniowych.

Oznaczenie	Jednostka	Identyfikacja procedury badawczej
pH	-	PN-EN ISO 10523:2012, metoda potencjometryczna
PEW (20°C)	μS/cm	PN-EN 27888:1999, metoda konduktometryczna
Barwa	mg Pt/l	PN-EN ISO 7887:2002, metoda spektrofotometryczna
Mętność	mg/l	PN-EN ISO 7027:2003, metoda nefelometryczna
Zapach	-	PN-EN 1622:2002, metoda sensoryczna
BZT ₅	mg O ₂ /l	PN-EN 1899-1:2002; PN-EN 25814:1999, metoda elektrochemiczna
ChZT	mg O ₂ /l	PN-ISO 6060:2006, metoda miareczkowa
OWO	mg/l	PN-EN 1484:1999, metoda miareczkowa
Fenole lotne	mg/l	PN-ISO 6439:1994, metoda spektrofotometryczna
Ekstrakt eterowy	mg/l	PN-C-04573-01:1986, metoda wagowa
Twardość ogólna	mg CaCO ₃ /l	PN-ISO 6059:1999, metoda miareczkowa
Zasadowość	mval/l	PN-EN ISO 9963-1:2001, metoda miareczkowa
Chlorki	mg/l	PN-EN ISO 10304-1:2009, metoda chromatografii jonowej
Siarczany	mg/l	
Azotany	mg NO ₃ /l	
Azot azotanowy	mg NNO ₃ /l	
Azotyny	mg NO ₂ /l	
Azot azotynowy	mg NNO ₂ /l	PN-C-04576-4:1994, metoda spektrofotometryczna PN-ISO 6332:2001 metoda, spektrofotometryczna PN-EN ISO 15586, metoda spektrometrii absorpcyjnej atomowej z kuwetą grafitową; PN-ISO 8288:2002 metoda A, metoda płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej PN-ISO 8288:2002 metoda A, metoda płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej PN-C-04604-08:1977, metoda spektrofotometryczna PN-EN ISO 15586, metoda spektrometrii absorpcyjnej atomowej z kuwetą grafitową PN-C-04590:1992, metoda spektrofotometryczna PN-ISO 9964-3:1994, metoda płomieniowej emisyjnej spektrometrii atomowej PN-ISO 6059:1999, metoda miareczkowa PN-C-04566-3:1974, metoda jodometryczna PN-EN 872:2007+Ap1:2007, metoda wagowa
Fluorki	mg/l	
Amon	mg NH ₄ /l	
Azot amonowy	mg NNH ₄ /l	
Żelazo ogólne	mg/l	
Ołów		
Miedź		
Nikiel		
Kadm		
Cynk		
Chrom(VI)		
Chrom ogólny		
Mangan		
Sód		
Potas		
Magnez		
Wapń		
ΣSiarczków i siarkowodoru		
Zawiesiny		
Benzo(a)piren	μg/l	PAF/PB-07, Ed. 5 z dnia 2012-10-16 metoda chromatografii cieczowej z detekcją fluorescencyjną
Benzo(b)fluoranten		
Benzo(ghi)perylene		
Benzo(k)fluoranten		
Dibenzo(ah)antracen		
Indeno(1,2,3-cd)piren		
ΣWWA		
Rtęć		metoda obliczeniowa PAF/PB-10, Ed. 1 z dnia 2012-08-01
Substancje rozpuszczone	mg/l	PN-C-04541:1971, metoda wagowa
Sucha pozostałość		PN-C-04541:1987, metoda wagowa
Utlonialność	mg O ₂ /l	PN-EN ISO 8467:2001, metoda miareczkowa
Azot ogólny	mg/l	PN-EN 25663:2001; PN-C-04576-4:1994, metoda spektrofotometryczna

5.4. Oszacowanie toksyczności próbek wód z wykorzystaniem biotestów

Oszacowanie toksyczności próbek wód z wykorzystaniem biotestów przeprowadzono we współpracy z mgr inż. Karoliną Kuklińską.

5.4.1. Pomiar toksyczności ostrej z wykorzystaniem testu Microtox®

Pomiar toksyczności ostrej z wykorzystaniem testu Microtox® przeprowadzono w oparciu o procedurę opisaną w p. 5.2.1.

5.4.2. Procedura przeprowadzania pomiarów toksyczności chronicznej z wykorzystaniem testu Phytotoxkit F™

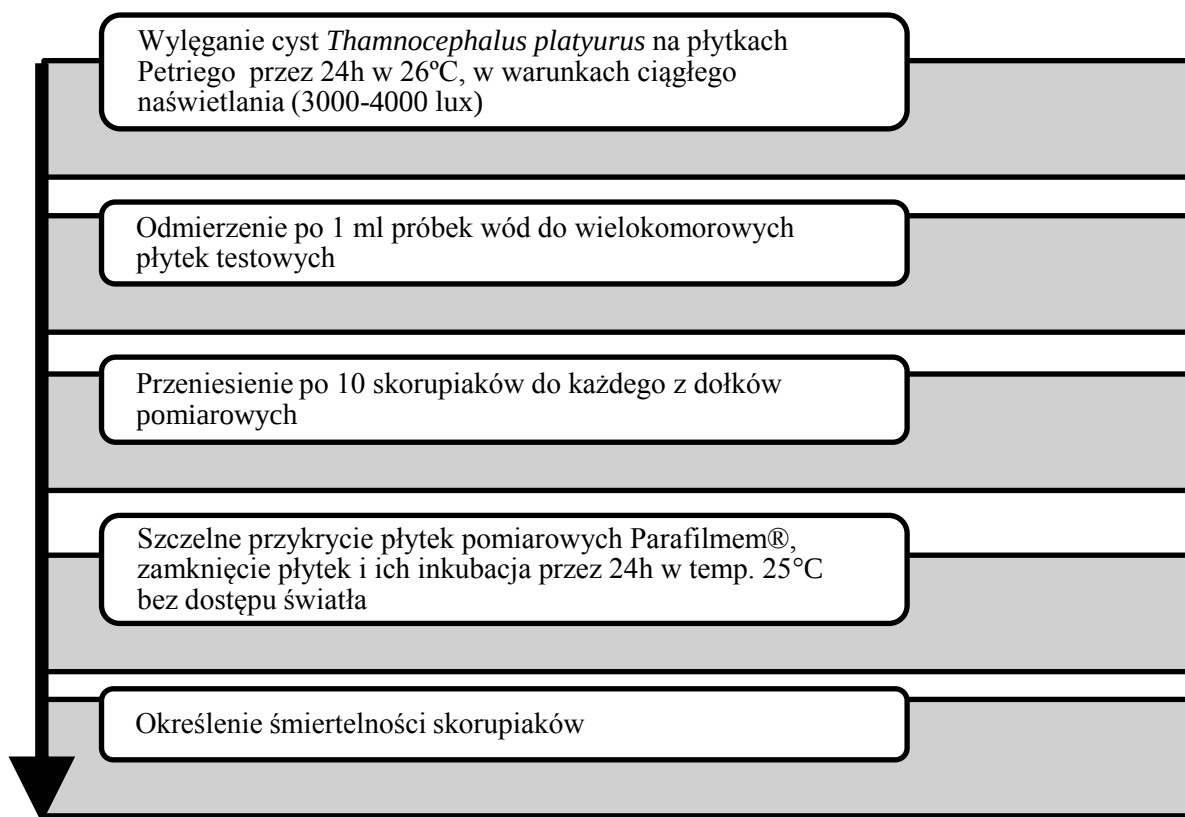
Test Phytotoxkit F™ przeznaczony jest do oceny toksyczności próbek gleb. Na potrzeby badań dokonano modyfikacji tego testu, polegającej na wykorzystaniu jako podłoża (zamiast gleby) warstwy waty bawełnianej (o zawartości bawełny równej 100%). Do pomiaru toksyczności, jako organizm wskaźnikowy wykorzystano jednoliścienną roślinę *S. saccharatum*. Dolne części przygotowanych płytek wypełnione zostały watą bawełnianą, która nasączana była 50 ml badanej próbki wody. Jedna płytka nasączana była 50 ml wody odniesienia i stanowiła próbkę kontrolną. Na powierzchni nasączonej waty umieszczano papierowy filtr, na którym układano nasiona. Płytki były inkubowane w warunkach opisanych w punkcie 5.2.2. Toksyczność próbek wód oszacowana była na podstawie 2 parametrów:

1. Zahamowanie kiełkowania nasion (względem próbki kontrolnej),
2. Zahamowanie wzrostu korzenia (względem próbki kontrolnej).

5.4.3. Procedura przeprowadzania pomiarów toksyczności ostrej z wykorzystaniem testu Thamnotoxkit F™

Test toksyczności ostrej Thamnotoxkit F™ oparty jest na określeniu przeżywalności skorupiaków *Thamnocephalus platyurus* w badanej próbce względem próbki kontrolnej. Schemat procedury testu przedstawiony jest na Rysunku 19.

Toksyczność próbek wód szacowana była na podstawie określania śmiertelności organizmów względem próbki kontrolnej.



Rysunek 19. Schemat procedury pomiaru toksyczności ostrej próbek wody z wykorzystaniem testu Thamnotoxkit F™.

6. Wyniki przeprowadzonych badań

6.1. Wyniki badań - próbki gleb

Próbki gleb pobrane z otworów poddano badaniom makroskopowym. Odczyn gleby określono metodą potencjometryczną. PEW zmierzono metodą konduktometryczną. Wykonane profile litologiczne płytkich sond penetracyjnych dla każdego otworu oraz wartości pH i PEW przedstawione są w Tabeli 17.

Tabela 17. Profile litologiczne płytkich sond penetracyjnych oraz wartości liczbowe pH oraz PEW próbek gleb.

Numer otworu	Głębokość [m ppt]	Charakterystyka litologiczna	Kwasowość czynna pHc	PEW [μS/cm]	Numer otworu	Głębokość [m ppt]	Charakterystyka litologiczna	Kwasowość czynna pHc	PEW [μS/cm]
SS1	0,2	Piasek drobnoziarnisty, brązowy	7,6	73	SS7	0,2	Piasek drobnoziarnisty z wkładkami pylastego, brązowy	7,7	191
	0,4		7,6	64		0,4		7,7	107
	0,6		7,5	54		0,6		8,1	122
	0,8		7,7	51		0,8		8,2	136
	1,0		7,6	78		1,0		8,4	104
	1,5	Piasek drobnoziarnisty, jasnobrązowy	8,4	59		1,5	Piasek drobnoziarnisty z wkładkami żwirów i piasku pylastego, brązowy	8,0	133
	2,0		7,2	27		2,0		7,9	170
	2,5		8,3	65		2,5		7,7	178
	3,0		8,6	62	SS8	0,2	Gleba	5,9	93
	3,5		8,6	67		0,4	Piasek drobnoziarnisty, żółty	5,6	35
	4,0		8,7	62		0,6		5,6	21
	4,5		8,6	65		0,8		5,9	25
	5,0		8,7	63		1,0	Żwir brązowy	7,5	71
SS2	0,2	Gleba	6,0	77		1,5	Pospółka gliniasta, brązowa	8,2	80
	0,4	Piasek drobnoziarnisty ciemno-brązowy	5,9	37		2,0	Piasek pylasty, szary	8,5	76
	0,6		6,2	25		2,5		8,4	55
	0,8		6,1	23		3,0		8,4	150
	1,0		6,0	29		3,5		8,5	172
	1,5		6,0	16		4,0		8,5	192
	2,0	Piasek drobnoziarnisty z wkładkami mułków	5,7	32	SS9	0,2	Gleba	5,7	77
	2,5	Torf	5,5	54		0,4	Piasek gliniasty brązowy	5,8	39
	3,0	Piasek drobnoziarnisty, brązowy	5,8	14		0,6		6,1	24
	3,5	Piasek różnoziarnisty z wkładkami żwiru	5,8	13		0,8	Gлина piaszczysta brązowa	6,3	17
	4,0	Mulek szary	6,2	9		1,0		6,2	19
	4,5	Piasek drobnoziarnisty jasno-żółty	5,8	11		1,5		6,0	21
	5,0		5,7	13		2,0	Piasek gliniasty brązowy	5,8	19
	0,2	Gleba	7,6	68		2,5		6,0	15
SS3	0,4	Gлина piaszczysta brązowa	7,9	140		3,0	Piasek pylasty jasno-brązowy	6,3	14
	0,6	Piasek drobnoziarnisty, brązowy	7,2	108		3,5		6,7	20
	0,8	Piasek gliniasty brązowy	6,3	46		4,0	Gлина piaszczysta brązowa	6,9	33
	1,0		6,8	53		4,5	Piasek pylasty jasno-brązowy	7,1	34
	1,5		5,4	58		5,0		7,8	27
	2,0	Gлина piaszczysta brązowa	5,0	57	SS10	0,2	Piasek drobnoziarnisty, brązowy	6,3	42
	2,5		5,5	60		0,4		6,3	41
	3,0		5,8	62		0,6		6,7	23
	3,5		6,0	69		0,8		6,7	24

Tabela 17. Ciąg dalszy.

SS4	0,2	Piasek drobnoziarnisty, brązowy	7,9	80		1,0	Piasek gliniasty brązowy	6,9	28
	0,4		7,5	56		1,5		6,9	23
	0,6		7,1	23		2,0		7,6	22
	0,8		7,0	27		2,5		7,6	27
	1,0		6,7	20		3,0	Gлина piaszczysta brązowa	7,7	29
	1,5		7,2	30		3,5		8,3	80
	2,0		6,8	23		4,0		8,4	94
	2,5	Piasek pylasty z wkładkami piasku drobnego, szary	7,1	18		4,5		8,3	101
	3,0		6,7	40	SS11	0,2	Gleba	5,6	66
	3,5		6,8	43		0,4	Piasek gliniasty brązowy	5,2	32
SS5	0,2	Piasek drobnoziarnisty, brązowy	8,1	186		0,6		5,2	25
	0,4		8,0	177		0,8	Piasek drobnoziarnisty i pylasty jasno-brązowy	5,1	29
	0,6		8,0	181		1,0	Gлина piaszczysta szara	5,1	25
	0,8	Piasek pylasty, brązowy	7,8	213		1,5		5,3	25
	1,0		8,0	115		2,0	Gytia szara	5,5	23
	1,5		7,7	67		2,5		5,2	36
	2,0		7,2	62		3,0		5,6	22
	2,5		7,5	79		3,5		6,0	23
	3,0		7,4	53		4,0		5,9	22
	3,5		7,4	147	SS12	0,2	Piasek drobnoziarnisty z przewarstwieniami pylastego, brązowy	5,7	44
SS6	0,2	Piasek pylasty z pojedynczymi otoczakami	8,1	94		0,4	Piasek pylasty, jasno-żółty	4,9	33
	0,4		8,1	120		0,6	Gлина piaszczysta, brązowa	5,2	24
	0,6		8,1	132		0,8		5,8	27
	0,8		8,1	133		1,0		7,9	115
	1,0		8,2	122		1,5	Piasek średnioziarnisty ze żwirem, jasno-brązowy	8,7	65
	1,5		8,1	121		2,0	Piasek pylasty, jasno-żółty	8,6	68
	2,0		8,0	263		2,5		8,7	63
	2,5	Piasek drobnoziarnisty, brązowy	8,2	190		3,0	Piasek drobnoziarnisty, jasno-żółty	8,7	67
	3,0		8,3	262		3,5		8,8	56
	3,5		8,6	329		4,0		8,4	100
						4,5	Piasek pylasty, brązowy	9,0	57

Wśród próbek gleb przeważał piasek drobnoziarnisty i pylasty. Najbardziej zróżnicowaną charakterystyką litologiczną wyróżniał się otwór numer SS2, w którym oprócz piasków, rozpoznano również glebę (w warstwie powierzchniowej), torf (na głębokości 2,5 m ppt) oraz mułek szary (na głębokości 4 m ppt).

Zróżnicowany odczyn gleb związany jest w znacznym stopniu ze sposobem ich użytkowania. Pomiar kwasowości czynnej obejmuje jedynie określenie kwasowości pochodzącej od czynnych jonów wodorowych roztworu glebowego. Wartość pH badanych próbek wahała się w zakresie od 5,6 do 8,1 dla próbek gleb powierzchniowych (do 20 cm ppt) oraz w zakresie od 4,9 do 9,0 dla próbek profili (poniżej 20 cm ppt). Zauważalne jest duże zróżnicowanie przestrzenne wartości pH na wszystkich głębokościach. Gleby lasów należą do gleb kwaśnych (próbki pobrane w punkcie SS12). Również gleby obszarów zieleni charakteryzują się niższą wartością pH (próbki pobrane w punktach SS2, SS8, SS9 oraz SS11), chociaż na podstawie uzyskanych wyników fakt ten jest zauważalny dla gleb pobranych z głębokości do 80 cm ppt. W obrębie miasta przeważają gleby o odczynie zasadowym, co jest związane z obecnością gleb antropogenicznych zanieczyszczonych materiałami budowlanymi o wysokiej zawartości wapnia (m.in. gruzu, tynku) oraz depozycją pyłów alkalicznych emitowanych przez zakłady przemysłowe. Różnice między wartościami pH różnych warstw w profilach nie były duże, choć w punktach SS3, SS8, SS9, SS10 i SS12 różnica między najniższą a najwyższą wartością pH w obrębie profilu wynosiła od 2,1 do 4,1.

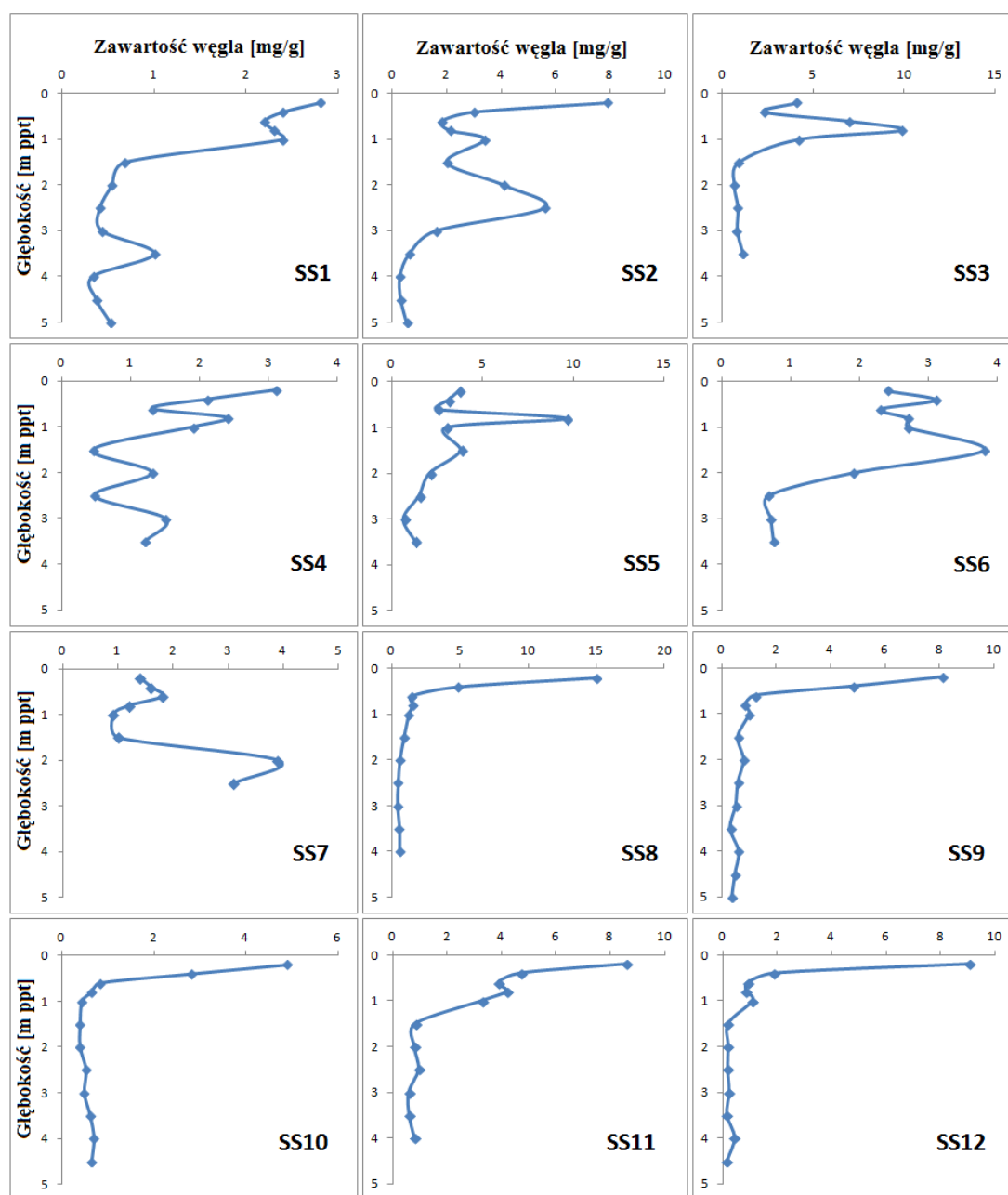
Wartość PEW badanych próbek wahała się w zakresie od 9 do 329 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Najwyższymi zanotowanymi wartościami PEW charakteryzowały się próbki pobrane w punktach SS5, SS6 oraz SS7, bezpośrednio przy wschodniej granicy składowiska. Podwyższona zawartość soli rozpuszczalnych w glebie w tych punktach, prawdopodobnie jest związana z bliskim sąsiedztwem drogi (Obwodnicy Trójmiejska), posypywanej solą w okresie zimowym. Wartości PEW wskazują jednak, że poziom soli rozpuszczalnych w glebie nie stanowi zagrożenia dla organizmów żywych ani nie wpływa na zmianę właściwości fizycznych gleb.

6.1.1. Oznaczenie OWO

Wyniki oznaczenia OWO przedstawiono w Załączniku 3. Zawartość węgla wahała się między 0,16 a 15 mg/g s.m. Średnia zawartość węgla w próbkach wyniosła 2 mg/g (0,20%).

Najwyższą wartość parametru OWO (15 mg/g) zanotowano w próbce gleby powierzchniowej pobranej w punkcie SS8, natomiast najniższą (0,16 mg/g) w próbce pobranej na głębokości 3,5 m ppt w punkcie SS12.

W większości próbek najwyższe wartości parametru OWO oznaczono w próbkach gleb powierzchniowych. W przypadku próbek gleb pobranych w punktach SS8, SS9, SS10, SS11 oraz SS12 można zaobserwować spadek wartości parametru OWO wraz z głębokością (Rysunek 20).



Rysunek 20. Wartości parametru OWO na poszczególnych głębokościach profili.

W pozostałych próbkach, tj. próbkach pobranych z terenów położonych tuż przy ZUT, nie można zauważyć takiej zależności, co może być efektem mieszania się warstw gleby podczas modernizacji ZUT czy budowy Obwodnicy Trójmiejskiej. W przypadku czterech punktów pomiarowych najwyższe wartości parametru OWO oznaczono na głębokościach 0,8 m ppt (SS3 i SS5), 1,5 m ppt (SS6) oraz 2 m ppt (SS7).

6.1.2. Identyfikacja i oznaczanie związków organicznych

Analiza chromatograficzna jest końcowym etapem procedury analitycznej. Przy prawidłowym rozdzieleniu mieszaniny uzyskany chromatogram jest źródłem możliwie największej ilości informacji na temat jakościowego i ilościowego składu badanej próbki.

Stosując technikę GC identyfikacji składników próbki można dokonać m.in. dzięki zastosowaniu detektorów jakościowych, dostarczających informacji o strukturze związków w badanej próbce. Identyfikację związków organicznych w próbkach gleb przeprowadzono w oparciu o widma mas oraz informacje uzyskane z chromatogramy (kolejność i czas retencji elucji związków).

Wykorzystywana technika chromatografii gazowej jest przykładem techniki opartej na pomiarze względnym, czyli na porównaniu sygnału detektora uzyskanego dla:

- próbki lub substancji wzorcowej, dla której stężenie oznaczanej substancji jest znane,
- próbki lub substancji badanej, dla której stężenie oznaczanej substancji jest nieznane.

Porównując odpowiedź dla nieznanego stężenia do odpowiedzi dla związku o znanym stężeniu można określić ilość bądź stężenie tego związku. Wykorzystując tę zależność oszacowano stężenia zidentyfikowanych związków organicznych w próbkach gleb.

6.1.2.1. Związki organiczne zidentyfikowane w próbkach gleb

W wyniku analizy próbek gleb za pomocą techniki GC-MS pracującej w trybie SCAN, wykryto ponad 400 związków organicznych.

Wielu z wykrytych związków nie udało się zidentyfikować na podstawie widm mas. Te związki, które zidentyfikowano z największym prawdopodobieństwem przedstawiono w Tabeli 18. W tabeli dodatkowo zaznaczono, w których próbkach i na jakiej maksymalnej głębokości dany związek został wykryty.

Tabela 18. Związki organiczne zidentyfikowane w próbkach gleb z największym prawdopodobieństwem wraz z informacją w jakich próbkach i na jakiej maksymalnej głębokości [m ppt] zostały wykryte.

Lp.	t _R	Nazwa	Wzór	SS1	SS2	SS3	SS4	SS5	SS6	SS7	SS8	SS9	SS10	SS11	SS12
1	4,67	toluen	C ₇ H ₈	5,0	5,0	3,5	3,5	3,5	3,5	2,5	4,0	5,0	4,5	4,0	4,5
2	5,66	alken rozgałęziony ¹	C ₈ H ₁₆	0,4	nd ²	0,6	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
3	5,86	heksanal	C ₆ H ₁₂ O	nd	0,4	0,4	nd	0,8	0,4	0,2	nd	nd	nd	nd	nd
4	6,5	ester butylowy kwasu octowego	C ₆ H ₁₂ O ₂	2,5	5,0	3,5	nd	0,8	1,0	2,5	4,0	5,0	4,5	4,0	2,5
5	7,48	C ₃ -cykloheksan	C ₉ H ₁₈	nd	nd	0,2	nd	0,8	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
6	7,63	alken rozgałęziony C ₉	C ₉ H ₁₈	nd	nd	nd	3,0	3,5	nd	nd	0,2	nd	nd	nd	nd
7	8,98	izoalkan C ₉	C ₉ H ₂₀	nd	nd	nd	nd	3,5	0,4	nd	nd	nd	nd	nd	nd
8	9,21	ksylen	C ₈ H ₁₀	nd	nd	3,5	nd	0,8	nd	1,5	nd	nd	nd	nd	1,0
9	10,37	ksylen	C ₈ H ₁₀	nd	nd	nd	nd	0,6	nd	0,4	nd	nd	nd	nd	nd
10	10,59	cykloheksanon	C ₆ H ₁₀ O	nd	nd	nd	nd	0,8	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
11	10,87	etylobenzen	C ₈ H ₁₀	nd	2,5	3,5	3,0	3,0	0,6	1,5	nd	2,5	nd	3,0	1,0
12	10,97	nonan	C ₉ H ₂₀	2,0	5,0	3,5	3,5	3,5	3,5	2,5	4,0	5,0	4,5	4,0	4,5
13	13,75	benzaldehyd	C ₇ H ₆ O	3,0	0,4	3,5	3,5	3,0	0,4	0,4	nd	nd	0,2	0,2	0,4
14	14,73	heptanal	C ₇ H ₁₄ O	nd	0,2	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
15	15,37	ester butylowy kwasu butanowego	C ₈ H ₁₆ O ₂	2,0	0,4	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
16	15,49	dekan	C ₁₀ H ₂₂	nd	0,4	3,5	nd	0,8	0,4	1,5	nd	0,4	nd	3,0	1,0
17	15,62	oktanal	C ₈ H ₁₆ O	0,8	0,4	nd	nd	0,8	0,4	nd	nd	nd	nd	nd	nd
18	15,88	1,4-dichlorobenzen	C ₆ H ₄ Cl ₂	nd	0,2	0,4	nd	0,8	0,4	0,2	nd	nd	nd	nd	1,0
19	16,34	1-etylo-2,4-dimetylobenzen	C ₁₀ H ₁₄	1,0	2,5	3,5	3,0	3,0	0,8	1,5	nd	2,5	nd	3,0	1,0
20	16,59	2-etylo-1-heksanol	C ₈ H ₁₈ O	nd	2,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
21	17,56	izoalkan C ₁₁	C ₁₁ H ₂₄	nd	nd	nd	nd	3,5	0,4	nd	nd	nd	nd	nd	nd
22	17,88	acetofenon	C ₈ H ₈ O	0,8	0,2	nd	nd	0,6	0,2	nd	nd	nd	nd	nd	nd
23	18,31	alken C ₁₁	C ₁₁ H ₂₂	nd	nd	nd	nd	3,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
24	18,46	4-metylo-1-heptanol	C ₈ H ₁₈ O	nd	nd	nd	nd	0,6	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
25	19,18	undekan	C ₁₁ H ₂₄	1,0	1,5	3,5	3,5	3,5	2,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,0	1,0
26	19,33	nonanal	C ₉ H ₁₈ O	5,0	5,0	3,5	3,5	3,5	3,5	0,4	0,8	2,5	0,2	0,2	1,0

Tabela 18. Ciąg dalszy.

27	20,04	N-etylobenzenoamina	$C_8H_{11}N$	nd	nd	nd	nd	2,0	nd	nd	nd	0,2	nd	nd	nd
28	21,42	kwas benzoesowy	$C_7H_6O_2$	nd	0,4	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
29	21,79	naftalen	$C_{10}H_8$	5,0	5,0	3,5	3,5	3,5	3,5	2,5	4,0	5,0	4,5	4,0	4,5
30	22,03	benzo(b)tiofen	C_8H_6S	nd	2,5	0,8	0,2	0,8	nd	0,4	nd	0,4	nd	3,0	1,0
31	22,4	dodekan	$C_{12}H_{26}$	5,0	5,0	3,5	3,5	3,5	3,5	2,5	4,0	5,0	4,5	4,0	4,5
32	22,58	dekanal	$C_{10}H_{20}O$	nd	0,4	0,4	nd	0,8	0,4	nd	nd	2,0	nd	nd	nd
33	23,14	metylobenzo(b)tiofen	C_9H_8S	0,8	nd	0,4	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
34	24,51	izoalkan C_{13}	$C_{13}H_{28}$	nd	nd	nd	nd	0,8	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
35	25,11	2-metylnaftalen	$C_{11}H_{10}$	1,0	2,5	3,5	3,5	2,5	0,8	2,0	0,4	2,5	3,0	3,0	1,0
36	25,32	tridekan	$C_{13}H_{28}$	5,0	5,0	3,5	3,5	3,5	3,5	2,5	4,0	5,0	4,5	4,0	4,5
37	25,53	1-metylnaftalen	$C_{11}H_{10}$	1,0	2,5	3,5	3,5	3,5	0,8	2,0	0,4	2,5	3,0	3,5	1,0
38	27,23	izoalkan C_{14}	$C_{14}H_{30}$	nd	nd	0,4	nd	0,8	0,4	nd	nd	nd	nd	nd	nd
39	27,36	izoalkan C_{14}	$C_{14}H_{30}$	nd	nd	nd	nd	0,8	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
40	27,44	bifenył	$C_{12}H_{10}$	nd	0,4	3,5	nd	0,8	0,4	0,4	nd	2,0	nd	nd	1,0
41	27,8	2-etylnaftalen	$C_{12}H_{12}$	nd	nd	0,4	nd	0,8	0,4	nd	nd	nd	nd	nd	nd
42	27,82	1-etylnaftalen	$C_{12}H_{12}$	nd	nd	0,2	nd	0,8	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
43	28,03	tetradekan	$C_{14}H_{30}$	2,0	2,5	3,5	3,5	3,5	0,8	0,6	2,5	5,0	1,0	3,5	1,0
44	28,09	dimetylnaftalen	$C_{12}H_{12}$	nd	nd	nd	nd	0,8	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
45	28,17	dimetylnaftalen	$C_{12}H_{12}$	nd	nd	0,4	nd	0,8	0,4	nd	nd	nd	nd	nd	nd
46	28,45	dimetylnaftalen	$C_{12}H_{12}$	nd	0,4	0,4	nd	0,8	0,4	0,4	nd	2,0	nd	nd	1,0
47	28,57	dimetylnaftalen	$C_{12}H_{12}$	nd	nd	0,4	nd	0,8	0,4	nd	nd	nd	nd	nd	nd
48	28,97	dimetylnaftalen	$C_{12}H_{12}$	nd	nd	nd	nd	0,8	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
49	29,01	dimetylnaftalen	$C_{12}H_{12}$	nd	nd	nd	nd	0,8	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
50	29,2	acenaftylen	$C_{12}H_8$	nd	nd	nd	nd	0,8	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
51	29,65	izoalkan C_{15}	$C_{15}H_{32}$	nd	nd	0,4	nd	0,8	0,4	nd	nd	nd	nd	nd	nd
52	30,07	acenaften	$C_{12}H_{10}$	1,0	0,4	0,8	3,5	3,5	1,5	0,6	0,8	0,4	nd	nd	nd
53	30,15	difenyłometan	$C_{13}H_{12}$	nd	0,2	0,4	nd	0,8	0,4	nd	nd	2,0	nd	nd	nd
54	30,38	alken C_{15}	$C_{15}H_{30}$	2,0	0,6	0,4	3,5	3,5	0,2	0,4	nd	2,0	nd	nd	nd
55	30,56	pentadekan	$C_{15}H_{32}$	1,0	2,0	3,5	3,5	3,5	0,4	0,4	2,0	2,0	nd	nd	1,0

Tabela 18. Ciąg dalszy.

56	30,92	dibenzofuran	C ₁₂ H ₈ O	3,0	2,5	3,5	3,5	3,5	1,5	2,0	0,8	4,0	0,6	4,0	1,0
57	31,1	trimetylonaftalen	C ₁₃ H ₁₄	nd	nd	0,4	nd	0,8	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
58	31,26	trimetylonaftalen	C ₁₃ H ₁₄	nd	nd	0,4	0,2	0,8	0,4	nd	nd	nd	nd	nd	nd
59	31,33	eter difenyłowy	C ₁₂ H ₁₀ O	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,2	nd	nd	nd
60	31,62	trimetylonaftalen	C ₁₃ H ₁₄	0,4	0,2	0,4	nd	0,8	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
61	31,71	trimetylonaftalen	C ₁₃ H ₁₄	0,8	0,2	0,4	0,2	0,8	0,4	0,4	nd	2,0	nd	nd	1,0
62	31,99	trimetylonaftalen	C ₁₃ H ₁₄	nd	nd	nd	0,4	0,8	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
63	32,07	izoalkan		1,5	nd	0,4	nd	0,8	0,4	nd	nd	2,0	nd	nd	nd
64	32,25	izoalkan		5,0	5,0	3,5	3,5	3,5	3,5	0,4	1,5	5,0	3,5	nd	4,5
65	32,52	fluoren	C ₁₃ H ₁₀	2,0	2,5	3,5	3,5	3,5	1,5	2,5	2,0	2,0	1,0	3,0	4,5
66	32,61	ftalan dietylu	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	1,5	2,5	nd	2,5	1,5	0,4	nd	nd	2,0	nd	nd	nd
67	32,76	alken C ₁₆	C ₁₆ H ₃₂	2,0	0,2	0,4	nd	0,8	0,4	nd	nd	0,4	nd	nd	nd
68	32,88	izoalkan C ₁₆	C ₁₆ H ₃₄	1,5	2,5	3,5	1,5	3,0	0,4	nd	nd	2,5	nd	nd	1,0
69	32,95	heksadekan	C ₁₆ H ₃₄	5,0	5,0	3,5	3,5	3,5	3,5	2,5	4,0	5,0	4,5	4,0	4,5
70	33,11	2-metylo-1,1'-bifenyl	C ₁₃ H ₁₂	nd	nd	0,4	nd	0,8	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
71	33,36	metylobenzofuran	C ₉ H ₈ O	1,0	2,5	3,5	0,2	2,5	0,4	nd	nd	2,0	nd	nd	nd
72	33,69	metylobenzofuran	C ₉ H ₈ O	nd	nd	nd	0,2	0,8	nd	nd	nd	0,2	nd	nd	nd
73	33,72	9H-fluoren-9-ol	C ₁₃ H ₁₀ O	1,5	0,2	3,5	3,5	3,5	0,4	0,4	0,6	2,0	nd	nd	0,6
74	33,89	C ₂ -benzofuran	C ₁₀ H ₁₀ O	nd	nd	0,4	nd	0,8	0,4	nd	nd	nd	nd	nd	nd
75	33,99	izoalkan C ₁₇	C ₁₇ H ₃₆	nd	nd	nd	nd	1,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
76	34,07	izoalkan C ₁₇	C ₁₇ H ₃₆	5,0	5,0	3,5	3,5	3,5	0,2	0,2	4,0	2,0	nd	nd	1,0
77	34,44	dibenzotiofen	C ₁₂ H ₈ S	nd	nd	nd	nd	0,8	0,4	nd	nd	nd	nd	nd	nd
78	34,59	tetrametylo-1,1'-bifenyl	C ₁₆ H ₁₈	0,4	2,5	0,4	0,8	3,5	0,4	nd	nd	0,2	nd	nd	nd
79	34,77	tetrametylonaftalen	C ₁₄ H ₁₆	nd	nd	nd	nd	0,8	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
80	34,87	tetrametylonaftalen	C ₁₄ H ₁₆	nd	nd	nd	nd	0,8	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
81	34,99	izoalkan C ₁₇	C ₁₇ H ₃₆	4,5	nd	3,5	3,5	3,5	nd	1,0	4,0	0,2	nd	nd	nd
82	35,04	H-14-heksadecenal	C ₁₆ H ₃₀ O	5,0	1,0	3,5	3,5	3,0	0,8	0,4	2,0	4,0	1,5	0,2	1,0
83	35,14	4-metylofluoren	C ₁₄ H ₁₂	nd	nd	3,5	nd	0,8	0,4	nd	nd	nd	nd	nd	nd
84	35,2	heptadekan	C ₁₇ H ₃₆	1,0	0,2	3,5	nd	3,5	0,8	2,0	1,5	2,5	nd	3,5	nd

Tabela 18. Ciąg dalszy.

85	35,28	izoalkan		nd	nd	2,5	nd	1,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
86	35,48	diizopropylonaftalen	C ₁₆ H ₂₀	1,0	nd	3,5	nd	2,5	0,4	nd	nd	2,0	nd	nd	nd
87	35,56	diizopropylonaftalen	C ₁₆ H ₂₀	nd	nd	0,4	2,5	3,5	0,4	0,4	nd	2,0	nd	nd	1,0
88	35,7	diizopropylonaftalen	C ₁₆ H ₂₀	1,0	0,2	0,4	nd	3,5	0,4	nd	nd	0,4	nd	nd	1,0
89	35,96	9H-fluoren-9-on	C ₁₃ H ₈ O	0,4	2,5	3,5	nd	0,8	0,4	nd	nd	4,0	nd	2,0	nd
90	36,12	izoalkan C ₁₈	C ₁₈ H ₃₈	1,0	2,5	3,5	3,5	3,0	0,4	0,6	3,5	2,0	nd	nd	nd
91	36,7	izoalkan C ₁₈	C ₁₈ H ₃₈	5,0	5,0	3,5	3,5	3,5	3,5	2,0	2,0	5,0	4,5	3,5	4,5
92	36,86	fenantren	C ₁₄ H ₁₀	5,0	4,0	3,5	3,5	3,5	2,5	2,5	3,0	4,0	4,0	4,0	4,5
93	36,89	antracen	C ₁₄ H ₁₀	5,0	4,0	3,5	3,5	3,5	2,5	2,5	3,0	4,0	4,0	4,0	4,5
94	37,07	difenyloacetylen	C ₁₄ H ₁₀	1,0	nd	0,2	nd	0,8	0,2	0,4	nd	nd	nd	nd	nd
95	37,24	oktadekan	C ₁₈ H ₃₈	5,0	5,0	3,5	3,5	3,5	3,5	2,0	4,0	3,5	4,5	4,0	4,5
96	37,35	izoalkan C ₁₉	C ₁₉ H ₄₀	nd	nd	2,5	nd	3,5	1,0	nd	nd	2,0	nd	nd	nd
97	37,5	3,4-dietylo-1,1'-bifenyl	C ₁₆ H ₁₈	nd	nd	nd	nd	0,8	nd	nd	nd	nd	0,2	nd	nd
98	37,59	9,10-dihydro-1-metylofenantren	C ₁₅ H ₁₄	nd	nd	nd	nd	0,8	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
99	37,66	mirystynian izopropylu	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	3,0	3,0	3,5	3,5	3,5	0,4	nd	nd	2,0	nd	4,0	1,0
100	37,79	izoalkan		1,0	0,2	3,5	1,5	0,8	0,2	nd	1,0	2,0	nd	nd	nd
101	37,88	5H-indeno(1,2-b)pirydyna	C ₁₂ H ₉ N	nd	nd	0,4	nd	0,8	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
102	38,06	1,2,3,4-tetrahydro-9,10-dimetyloantracen	C ₁₆ H ₁₈	nd	nd	nd	nd	0,8	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
103	38,15	izoalkan C ₁₉	C ₁₉ H ₄₀	2,5	0,2	3,5	nd	3,0	nd	0,6	1,0	2,0	0,2	2,0	1,0
104	38,19	ftalan di-izo-butylu	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	5,0	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	2,5	3,0	5,0	2,0	4,0	4,5
105	38,68	izoalkan C ₁₉	C ₁₉ H ₄₀	5,0	5,0	3,5	3,5	3,5	0,8	nd	nd	4,0	nd	1,0	4,5
106	38,74	alken C ₁₉	C ₁₉ H ₃₈	5,0	5,0	3,5	3,5	3,0	2,5	1,0	2,0	4,0	nd	2,5	nd
107	38,76	2-metylofenantren	C ₁₅ H ₁₂	1,0	0,2	0,4	nd	1,0	0,4	nd	nd	nd	nd	nd	nd
108	38,84	1-metylofenantren	C ₁₅ H ₁₂	1,0	0,6	0,4	nd	0,8	0,2	1,0	nd	0,2	nd	nd	nd
109	38,85	nonadekan	C ₁₉ H ₄₀	5,0	5,0	3,5	3,5	3,5	2,5	0,6	3,0	5,0	4,5	4,0	4,5
110	38,99	9-metylofenantren	C ₁₅ H ₁₂	0,4	nd	nd	nd	1,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
111	39,04	4H-cyklopenta(def)fenantren	C ₁₅ H ₁₀	1,0	0,2	0,4	nd	1,0	nd	0,4	nd	0,2	nd	nd	nd
112	39,07	izoalkan C ₂₀		1,5	2,0	3,5	3,5	3,0	0,4	2,5	3,0	2,0	3,0	nd	nd

Tabela 18. Ciąg dalszy.

113	39,09	2-metyloantracen	C ₁₅ H ₁₂	0,4	nd	0,2	nd	0,8	nd	0,4	nd	1,5	nd	nd	nd
114	39,18	1-metyloantracen	C ₁₅ H ₁₂	1,5	0,4	0,4	nd	1,0	0,4	0,6	nd	0,4	nd	nd	1,0
115	39,42	alken C ₂₀	C ₂₀ H ₄₀	3,5	2,0	3,5	3,5	3,0	0,4	nd	nd	2,0	nd	nd	nd
116	39,56	ftalan di-n-butyłu	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	5,0	5,0	3,5	3,5	3,5	3,5	2,5	3,5	4,5	4,5	4,0	4,0
117	39,85	2-fenylnaftalen	C ₁₆ H ₁₂	1,5	nd	0,4	nd	0,8	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
118	40,04	dimetylofenantren	C ₁₆ H ₁₄	nd	nd	nd	nd	0,8	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
119	40,15	eikozan	C ₂₀ H ₄₂	5,0	5,0	3,5	3,5	3,5	3,5	2,5	4,0	5,0	4,5	4,0	4,5
120	40,36	dimetylofenantren	C ₁₆ H ₁₄	0,6	nd	nd	nd	0,8	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
121	40,41	palmitynian izopropylu	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	5,0	4,5	3,5	3,5	3,5	3,0	2,0	3,5	2,5	4,0	4,0	2,0
122	40,56	dimetylofenantren	C ₁₆ H ₁₄	0,6	nd	nd	nd	0,8	0,4	0,4	nd	nd	nd	nd	nd
123	40,72	dimetylofenantren	C ₁₆ H ₁₄	0,6	nd	nd	nd	0,8	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
124	40,85	izoalkan C ₂₁	C ₂₁ H ₄₄	5,0	5,0	3,5	3,5	3,5	0,2	0,2	4,0	5,0	0,8	2,0	4,5
125	40,89	alken C ₂₁	C ₂₁ H ₄₂	nd	3,0	nd	nd	3,0	nd	nd	nd	nd	nd	2,5	nd
126	40,94	fluoranten	C ₁₆ H ₁₀	1,0	1,5	3,5	0,6	2,5	1,5	2,5	3,5	4,0	2,0	3,0	0,2
127	41,20	izoalkan C ₂₁	C ₂₁ H ₄₄	2,5	3,0	3,5	nd	1,0	0,4	1,0	0,6	2,0	0,8	2,5	4,5
128	41,31	heneikozan	C ₂₁ H ₄₄	1,0	1,0	1,0	3,0	2,0	0,8	nd	2,0	0,4	0,6	3,5	0,4
129	41,56	piren	C ₁₆ H ₁₀	3,0	1,5	0,6	0,6	3,5	1,5	2,5	0,8	2,0	0,6	0,2	0,2
130	41,6	2-(fenylometrylo)naftalen	C ₁₇ H ₁₄	1,0	nd	0,6	nd	1,0	0,2	0,4	nd	nd	nd	nd	nd
131	41,9	trimetylofenantren	C ₁₇ H ₁₆	0,6	0,2	nd	nd	0,8	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
132	41,93	izoalkan		4,5	2,0	3,5	3,5	3,0	0,4	0,4	2,5	4,0	3,0	2,5	1,0
133	41,98	benzo(b)nafto(2,3-d)furan	C ₁₆ H ₁₀ O	0,4	nd	nd	nd	0,8	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
134	42,00	1-fenylometoksynaftalen	C ₁₇ H ₁₄ O	4,5	0,4	3,5	0,6	3,5	0,4	0,4	nd	2,0	0,2	nd	1,0
135	42,06	izoalkan C ₂₂	C ₂₂ H ₄₆	2,5	3,0	3,0	3,5	0,8	1,5	0,2	1,5	4,0	0,2	4,0	4,5
136	42,19	benzo(k)ksanten	C ₁₆ H ₁₀ O	0,4	nd	nd	nd	0,8	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
137	42,27	benzo(a)fluoren	C ₁₇ H ₁₂	0,4	nd	0,4	nd	1,0	0,2	0,4	nd	nd	nd	nd	nd
138	42,34	dokozan	C ₂₂ H ₄₆	2,0	1,5	3,5	nd	1,5	1,5	1,0	2,0	4,0	3,0	3,5	nd
139	42,37	izoalkan		5,0	5,0	0,4	3,5	3,5	0,4	0,4	1,0	2,5	nd	3,0	2,0
140	42,44	dimetylofenylnaftalen	C ₁₈ H ₁₆	nd	nd	nd	nd	0,8	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
141	42,47	benzo(c)fluoren	C ₁₇ H ₁₂	0,4	nd	nd	nd	1,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd

Tabela 18. Ciąg dalszy.

142	42,55	benzo(b)fluoren	C ₁₇ H ₁₂	1,0	0,4	1,0	1,5	2,5	0,4	2,5	nd	2,0	0,2	2,0	nd
143	42,75	benzo(a)fluoren	C ₁₇ H ₁₂	1,0	nd	0,2	nd	1,0	0,4	0,4	0,2	nd	nd	nd	nd
144	42,89	dimetylofenylonaftalen	C ₁₈ H ₁₆	1,0	nd	0,2	nd	0,8	nd	0,4	nd	nd	nd	nd	nd
145	42,97	izoalkan C ₂₃	C ₂₃ H ₄₈	3,0	2,5	3,5	3,5	3,0	1,5	0,2	2,0	4,0	1,0	2,5	4,5
146	43,03	cyklopenta(c)fenantren	C ₁₇ H ₁₂	1,0	nd	3,5	0,2	1,0	nd	1,0	nd	nd	nd	2,0	nd
147	43,05	cyklopenta(a)fenantren	C ₁₇ H ₁₂	0,4	nd	nd	nd	0,8	nd	0,4	nd	nd	nd	nd	nd
148	43,29	trikoza	C ₂₃ H ₄₈	3,5	1,5	1,0	0,8	3,5	0,4	2,5	3,5	4,0	3,0	1,5	2,0
149	43,34	4-fenylo-dibenzofuran	C ₁₈ H ₁₂ O	0,4	nd	nd	nd	0,8	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
150	43,38	9-decyloantracen	C ₂₄ H ₃₀	nd	0,2	0,4	nd	0,6	0,4	nd	nd	nd	nd	nd	nd
151	43,72	o-terfenyl	C ₁₈ H ₁₄	0,4	nd	nd	nd	0,8	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
152	43,88	tetrahydrobenzo(a)antracen	C ₁₈ H ₁₆	0,4	0,2	0,2	nd	0,8	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
153	44,18	tetrakoza	C ₂₄ H ₅₀	1,0	1,5	3,5	3,5	1,5	0,8	0,6	0,8	2,0	1,0	2,5	0,6
154	44,22	izoalkan	C ₂₅ H ₅₂	5,0	0,2	0,4	nd	3,0	0,4	nd	0,8	nd	nd	nd	0,4
155	44,25	benzo(ghi)fluoranten	C ₁₈ H ₁₀	1,0	0,2	0,6	0,2	1,0	0,4	0,4	0,2	1,5	nd	nd	nd
156	44,79	benzo(a)antracen	C ₁₈ H ₁₂	1,0	0,4	0,6	0,2	1,0	0,4	2,5	0,4	0,2	0,2	nd	nd
157	44,87	chryzen	C ₁₈ H ₁₂	3,0	0,4	0,6	0,2	1,0	1,5	2,5	0,4	2,0	0,4	2,5	1,0
158	44,96	alken C ₂₅	C ₂₅ H ₅₀	nd	0,2	0,2	nd	0,6	0,8	nd	nd	0,2	nd	nd	nd
159	45,02	pentakoza	C ₂₅ H ₅₂	1,0	1,5	1,0	1,5	3,5	0,8	2,5	2,0	0,4	2,0	1,0	2,0
160	45,04	benzo(c)fenantren	C ₁₈ H ₁₂	nd	0,4	nd	nd	1,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
161	45,26	ftalan di(2-etyloheksylu)	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	5,0	4,5	3,5	3,5	3,5	3,5	2,5	4,0	4,0	2,0	4,0	4,0
162	45,31	metylochryzen	C ₁₉ H ₁₄	1,0	nd	0,4	nd	1,0	0,2	nd	nd	nd	nd	nd	nd
163	45,8	heksakoza	C ₂₆ H ₅₄	2,0	1,5	0,8	3,5	3,5	1,5	0,4	0,8	2,0	1,0	2,5	4,5
164	45,82	metylochryzen	C ₁₉ H ₁₄	0,4	0,6	nd	nd	0,8	nd	0,4	nd	nd	nd	2,5	nd
165	45,91	metylochryzen	C ₁₉ H ₁₄	3,0	nd	nd	nd	nd	nd	0,4	nd	nd	nd	nd	nd
166	46,1	2,2'-binaftalen	C ₂₀ H ₁₄	0,4	nd	nd	nd	0,8	nd	nd	0,2	nd	nd	nd	nd
167	46,58	heptakoza	C ₂₇ H ₅₆	1,0	1,5	1,0	3,5	3,5	0,8	2,5	2,0	0,4	1,5	1,0	4,5
168	46,87	izoftalan di(2-etyloheksylu)	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	5,0	nd	nd	0,2	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,4	nd
169	47,28	benzo(b)fluoranten	C ₂₀ H ₁₂	1,0	0,2	0,4	0,2	0,8	0,4	nd	0,2	0,2	nd	nd	nd
170	47,29	oktakoza	C ₂₈ H ₅₈	1,5	0,4	nd	nd	1,5	nd	nd	nd	0,6	0,4	0,4	0,8

Tabela 18. Ciąg dalszy.

171	47,33	benzo(k)fluoranten	C ₂₀ H ₁₂	0,4	nd	nd	nd	0,8	0,2	nd	nd	nd	0,2	nd	nd
172	47,4	skwalen	C ₃₀ H ₅₀	5,0	0,4	0,2	3,5	3,5	0,4	0,2	0,2	0,4	0,2	0,4	0,2
173	47,48	benzo(e)piren	C ₂₀ H ₁₂	1,0	nd	nd	0,2	1,0	0,4	0,4	nd	nd	nd	nd	nd
174	47,83	benzo(a)piren	C ₂₀ H ₁₂	1,0	0,2	0,4	0,2	1,0	0,4	0,4	0,2	0,2	0,2	nd	nd
175	47,94	perylen	C ₂₀ H ₁₂	0,4	0,2	0,4	0,2	0,8	0,4	nd	0,2	nd	nd	nd	nd
176	47,99	nonakozan	C ₂₉ H ₆₀	1,0	0,4	1,0	0,6	3,5	0,6	2,5	3,0	0,8	0,8	1,0	4,5
177	48,11	benzo(e)acefenantrylen	C ₂₀ H ₁₂	0,4	0,2	nd	nd	0,8	nd	nd	nd	0,4	nd	0,4	0,2
178	48,54	triakontan	C ₃₀ H ₆₂	nd	0,4	0,8	0,4	1,5	0,4	nd	0,4	0,4	0,4	1,0	0,2
179	50,54	indeno(123-cd)piren	C ₂₂ H ₁₂	nd	nd	0,8	nd	0,8	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
180	51,24	benzo(ghi)perylen	C ₂₂ H ₁₂	0,4	0,2	0,2	0,2	0,8	0,4	nd	nd	nd	nd	nd	nd

¹ze względu na niepewność dotyczącą ułożenia podstawników, wartości te nie zostały podane

²nd – nie wykryto

W większości próbek najwięcej związków występowało na głębokości 40 cm ppt. Również całkowite stężenie związków na tej głębokości w większości próbek było większe niż w próbkach gleb powierzchniowych (do 20 cm ppt). Wyjątek stanowiła próbka pobrana w punkcie SS5, w której najwięcej związków (i najwyższe sumaryczne stężenie) wykryto na głębokości 0,8 m ppt.

Wśród zidentyfikowanych związków można wyróżnić n-alkany (C_9 - C_{30}), toluen, etylobenzen, ksyleny, 1,4-dichlorobenzen, ftalany oraz niepodstawione i podstawione związki z grupy WWA, m.in. 2- oraz 1-metylonaftalen, dimetylonaftalen, trimetylonaftalen, metylofluoren, 2- oraz 1-metylofenantren, 2- oraz 1-metyloanthracen, metylochryzen.

Niektóre z tych związków są prawdopodobnie pochodzenia naturalnego, np. alkany. Jednak część zidentyfikowanych związków jest wykorzystywana w przemyśle, więc związki te mogą być pochodzenia naturalnego i/lub antropogenicznego. Wśród tych związków można wymienić [40]:

- toluen - szeroko wykorzystywany w przemyśle jako dodatek do benzyny, do produkcji benzenu i jako rozpuszczalnik,
- heksanal – występujący w produktach do pielęgnacji ciała oraz odświeżaczach powietrza,
- ksyleny – składniki paliw, farb, lakierów i barwników,
- cykloheksanon – wykorzystywany w produkcji farb oraz prekursorów do produkcji tworzyw sztucznych,
- bifenyl – stosowany jako konserwant do żywności i środek hamujący rozwój grzybów,
- 9H-fluoren-9-one i 9H-fluoren-9-ol – wykorzystywane jako insektycydy,
- mirystynian izopropylu - występujący w produktach do pielęgnacji ciała, prania i zmywania oraz odświeżaczach powietrza,
- palmitynian izopropylu – stosowany w olejach, smarach i produktach do pielęgnacji.

Wśród wykrytych związków zidentyfikowano również pochodne cykloheksanu i cyklopentanu, ale ze względu na niepewność względem identyfikacji podstawników, związki te nie zostały uwzględnione w Tabeli 18.

Związki aromatyczne identyfikowane były głównie w płytszych warstwach gleby (do 40 cm ppt). Wynikać to może z wyższego stężenia tych związków w glebie powierzchniowej. Związki te, choć obecne w niższych warstwach profilu, nie zostały wykryte ze względu na

prawdopodobnie zbyt niskie stężenie, niższą czułość techniki pracującej w trybie SCAN oraz brak etapu oczyszczania i wzbogacania ekstraktu w procedurze analitycznej.

Jedynie 38 związków spośród 180 zidentyfikowanych wykryto we wszystkich punktach: toluen, n-alkany: n-C₉, n-C₁₁₋₁₄, n-C₁₆, n-C₁₈₋₂₀, n-C₂₃₋₂₇, n-C₂₉, węglowodory nasycone rozgałęzione: C₁₈ (t_R 36,70), C₂₁ (t_R 40,85), C₂₂ (t_R 42,06), C₂₃ (t_R 42,97), izoalkan (t_R 41,93), nonanal, naftalen, 2-metylnaftalen, 1-metylnaftalen, dibenzofuran, fluoren, 14-heksadecenal, fenantren, antracen, ftalany (t_R 38,19; t_R 39,56; t_R 45,26), palmitynian izopropylu, fluoranten, piren, chryzen oraz skwalen.

Występowanie związków w poszczególnych otworach bardzo zróżnicowane pod względem głębokości, na której zostały wykryte. Związki, które w niektórych punktach występowały na głębokości nawet 5 m ppt, w innych punktach (o ile występowały) wykryto np. jedynie w próbkach gleby powierzchniowej.

6.1.2.2. n-alkany

Stężenie poszczególnych n-alkanów w próbkach gleb powierzchniowych oraz próbkach pobranych z głębokości 0,4 m ppt przedstawiono w Załączniku 4. Na większych głębokościach (poza próbką pobraną w punkcie SS5) ilość n-alkanów i ich sumaryczne stężenie znacząco maleją (wyniki nie zamieszczone w pracy).

W próbkach gleb zidentyfikowano n-alkany zawierające od 9 do 30 atomów węgla w cząsteczce. Sumaryczne stężenie n-alkanów w każdej z próbek gleb powierzchniowych wynosiło od 556 µg/kg (w próbce pobranej w punkcie SS4) do 3741 µg/kg (w próbce pobranej w punkcie SS11).

Dla próbek gleb powierzchniowych oraz próbek pobranych z głębokości 0,4 m ppt obliczono kilka wskaźników diagnostycznych w celu identyfikacji głównych źródeł n-alkanów. Zostały one wymienione i zinterpretowane w Tabeli 19. W próbkach pobranych w punktach SS2, SS4, SS8, SS10, SS11 oraz SS12 przeważały długołańcuchowe n-alkany (LCH), zawierające powyżej 23 atomów węgla, natomiast w pozostałych próbkach przeważały krótkołańcuchowe n-alkany (SCH), zawierające do 23 atomów węgla (Tabela 20).

W geochemii organicznej parametr CPI jest używany do wskazania stopnia diagenetyzacji prostolańcuchowych geolipidów i jest to również liczbowe przedstawienie ile specyfiki oryginalnej długości łańcucha zostało zachowanej w geologicznych lipidach [446]. Ponadto,

Tabela 19. Wskaźniki diagnostyczne wykorzystane do identyfikacji możliwych źródeł n-alkanów w próbkach gleb [443-445].

Wskaźnik	Definicja	Interpretacja
$\Sigma n\text{-alkanów}$	$\Sigma(nC_9-nC_{30})$	-
CPI	$\Sigma n\text{-alkanów parzystych} / \Sigma n\text{-alkanów nieparzystych}$	5–10 dla roślin lądowych; ~ 1 dla mikroorganizmów morskich, materii organicznej po recyklingu lub ropy naftowej
CPI LCH	$\Sigma(nC_{23} - nC_{29})\text{nieparzyste} / \Sigma(nC_{24} - nC_{30})\text{parzyste}$	-
CPI SCH	$\Sigma(nC_9 - nC_{21})\text{nieparzyste} / \Sigma(nC_{10} - nC_{22})\text{parzyste}$	-
LCH	$\Sigma(nC_{23}-nC_{30})$	-
SCH	$\Sigma(nC_9-nC_{22})$	-
LMH/HMW	$\Sigma(nC_{16}-nC_{22})/\Sigma(nC_{23}-nC_{30})$	~1 – źródłem są paliwa bądź plankton; >2 świeży olej.
NAR	$[\Sigma(nC_{19}-nC_{30})-2 \Sigma(nC_{19}-nC_{30})\text{parzyste}] / \Sigma(nC_{19}-nC_{30})$	~ 0 - węglowodory ropopochodne i oleje surowe; ~ 1 dla wyższych roślin lądowych lub roślin morskich

Tabela 20. Wskaźniki diagnostyczne dla n-alkanów oznaczonych w próbkach gleb powierzchniowych oraz pobranych z głębokości 0,4 m ppt.

Związek / wskaźnik	Głębokość [m ppt]	SS1	SS2	SS3	SS4	SS5	SS6	SS7	SS8	SS9	SS10	SS11	SS12
SCH	0,2	380	428	541	230	1039	601	1327	316	1279	351	1410	366
LCH		181	734	289	326	386	449	40	2271	562	468	2331	1088
LMH/HMW		0,42	0,22	0,55	0,19	0,16	0,21	1,8	0,062	0,60	0,090	0,066	0,060
CPI		2,3	2,0	1,9	3,3	4,3	2,9	4,8	2,2	1,7	2,8	2,6	4,4
CPI SCH		1,6	1,0	1,4	1,2	4,3	1,7	4,9	1,0	1,2	2,8	2,2	3,5
CPI LCH		7,4	3,2	3,9	11	4,4	7,5	3,1	2,5	4,2	2,9	2,9	4,8
NAR		0,51	0,47	0,32	0,75	0,54	0,60	0,21	0,39	0,42	0,42	0,47	0,65
SCH	0,4	212	352	1327	349	1741	1743	979	962	1364	834	450	922
LCH		115	244	209	99	600	850	38	302	653	316	935	113
LMH/HMW		0,68	0,22	0,71	0,58	1,13	0,35	0,86	0,14	0,27	0,19	0,076	0,77
CPI		1,7	2,0	2,3	2,4	1,8	2,4	3,3	2,9	2,8	2,8	3,0	4,0
CPI SCH		1,0	1,4	2,2	1,7	1,4	1,6	3,3	2,9	2,3	2,5	6,3	4,0
CPI LCH		6,0	3,6	3,2	31	4,6	8,4	2,8	2,7	4,5	3,5	2,2	4,7
NAR		0,44	0,48	0,27	0,59	0,36	0,59	0,035	0,31	0,58	0,33	0,36	0,41

parametr ten jest również użyteczny w określaniu pochodzenia węglowodorów. Przy biogennym źródle węglowodorów wartość parametru CPI wynosi ok. 5-10 [447,448], natomiast wartość CPI zbliżona do 1 świadczy o pochodzeniu petrogenicznym [449], biologicznym (z mikroorganizmów morskich) i/lub recyklingu substancji organicznych [450]. We wszystkich próbkach można zaobserwować stosunkowo wysoki stosunek węglowodorów

o nieparzystej do parzystej ilości węgla w cząsteczce, toteż oznaczone n-alkany nie pochodzą ze źródeł petrogenicznych. Wartość CPI wynosiła od 1,7 do 4,8 (wartość średnia 2,9).

Dla LCH stosunek węglowodorów o nieparzystej do parzystej ilości węgla w cząsteczce (CPI LCH) jest wysoki. Wysokie stężenie n-C₂₇ w próbkach związane jest z produkcją roślin drzewiastych (woski z drzew i krzewów), stężenie n-C₂₉ jest związane z produkcją zarówno roślin drzewiastych jak i roślin zielnych (woski traw), jednak brak n-C₃₁ sugeruje niski udział roślin zielnych w powstawaniu n-alkanów na terenie badań [451,452]. W przypadku parametru CPI SCH, w dwóch próbkach (pobrane w punktach SS2 oraz SS8) przeważają węglowodory o parzystej ilości węgla w cząsteczce. Wysokie stężenie SCH oraz niezbyt duży stosunek węglowodorów o nieparzystej do parzystej ilości węgla w cząsteczce mogą świadczyć, że węglowodory pochodzą głównie od niższych organizmów [452,453].

Naturalny stosunek n-alkanów (NAR) obliczono, aby oszacować stosunek n-alkanów pochodzących ze źródeł naturalnych do n-alkanów pochodzących z ropy naftowej [445]. Wartości NAR zbliżone do 0 wskazują na pochodzenie z ropy naftowej. Parametr ten potwierdza, że n-alkany w badanych próbkach nie są pochodzenia petrogenicznego.

Całkowite stężenie n-alkanów w próbkach gleb pobranych z głębokości 0,4 m ppt wynosiło od 328 µg/kg (w próbce pobranej w punkcie SS1) do 2593 µg/kg (w próbce pobranej w punkcie SS6). W 11 próbkach, poza próbą pobraną w punkcie SS11, przeważają SCH. Wartość parametru LMH/HMW równa 0,86 oraz parametru NAR równa 0,035 w próbce pobranej w punkcie SS7 mogą wskazywać na pochodzenie petrogeniczne n-alkanów w tej próbce.

W przeciwieństwie do wyników uzyskanych przez Bakhtiari i wsp. [443] nie zaobserwowano korelacji między sumarycznym stężeniem n-alkanów a wartością OWO zarówno dla próbek gleb powierzchniowych, jak i próbek pobranych na głębokości 0,4 m ppt.

6.1.2.3. Jakość gleby na podstawie polskich regulacji prawnych

Pobrane próbki gleb zaliczono do grupy B w rozumieniu Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi (Dz. U. 2002 Nr 165, poz. 1359). Przyjęto wodoprzepuszczalność gruntów do $1 \cdot 10^{-7}$ m/s.

Wartości dopuszczalne stężeń wybranych związków wymienionych w załączniku do rozporządzenia w glebie lub ziemi zaliczanych do grupy B przedstawiono w Tabeli 21.

Tabela 21. Wartości dopuszczalne stężeń w glebie lub ziemi (mg/kg suchej masy) wymienione w załączniku do rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. (Dz.U. 2002, nr 165, poz. 1359). Wartości podane z uwzględnieniem wodoprzepuszczalności gruntów do $1 \cdot 10^{-7}$ m/s.

Zanieczyszczenie	Grupa B	
	Głębokość [m ppt]	
	0-0,3	0,3-15
Benzyna suma (węglowodory C6-C12)	1	5
Olej mineralny (węglowodory C12-C35)	50	200
Etylobenzen	0,1	1
Toluen	0,1	1
Ksylen	0,1	1
Suma węglowodorów aromatycznych	0,1	1
Chlorobenzeny pojedyncze	0,01	0,1
Tetrahydrofuran	0,1	1
Fenol	0,1	0,5
Ftalany (suma)	0,1	5

Warto zauważyć, że wartości dopuszczalne stężeń tych związków w glebie są znacznie wyższe dla gleb z głębokości 0,3-15 m ppt niż dla gleb powierzchniowych.

W Tabeli 22 przedstawiono wyniki oznaczania związków organicznych, które zidentyfikowano w analizowanych próbkach. Wartości stężeń oznaczonych związków, które są wyższe od wartości dopuszczalnych stężeń w glebie zaznaczono w tabeli 22 kolorem czerwonym.

W rozumieniu §1 ust. 1 rozporządzenia, glebę „uznaje się za zanieczyszczoną, gdy stężenie co najmniej jednej substancji przekracza wartość dopuszczalną”. Zgodnie z tym, jedenaście próbek gleb powierzchniowych oraz dwie próbki profili można uznać za zanieczyszczone.

W przypadku próbek gleb powierzchniowych przekroczone zostały dopuszczalne stężenia toluenu, sumy węglowodorów aromatycznych i ftalanów (próbki SS1, SS3, SS6, SS8, SS9, SS10), dopuszczalne stężenia chlorobenzenów pojedynczych (a tym samym sumy chlorobenzenów) i ftalanów (SS2), dopuszczalne stężenia sumy węglowodorów C₆-C₁₂, toluenu, sumy węglowodorów aromatycznych (SS5, SS7) i dopuszczalne stężenia toluenu, sumy węglowodorów aromatycznych, ftalanów i sumy węglowodorów C₆-C₁₂ (SS11), dopuszczalne stężenia toluenu i sumy węglowodorów aromatycznych (SS12). W przypadku próbek profili przekroczone zostały dopuszczalne stężenia toluenu i sumy węglowodorów aromatycznych w próbkach pobranych w punkcie SS11 na głębokościach 1,5 m ppt oraz 2 m ppt.

Tabela 22. Wyniki oznaczania związków organicznych w próbkach gleb wyrażone w µg/kg.

Próbka	Głębokość [m ppt]	Benzyna suma C6-C12 ¹	Olej mineralny C12-C35 ²	Etylobenzen	Toluen	Ksylene	Suma węglowodorów aromatycznych ³	Chlorobenzeny pojedyncze ⁴	Tetrahydrofuran	Fenol	Ftalany (suma)
SS1	0,2	333	2330	nd ⁵	156	nd	156	nd	nd	nd	468
	0,4	158	5710	nd	67	nd	67	nd	nd	nd	286
	0,6	137	2273	nd	91	nd	91	nd	nd	nd	121
	0,8	86	1016	nd	59	nd	59	nd	nd	nd	115
	1,0	115	1456	nd	58	nd	58	nd	nd	nd	206
	1,5	68	342	nd	80	nd	80	nd	nd	nd	79
	2,0	110	1251	nd	162	nd	162	nd	nd	nd	206
	2,5	62	732	nd	95	nd	95	nd	nd	nd	277
	3,0	32	485	nd	70	nd	70	nd	nd	nd	237
	3,5	43	549	nd	157	nd	157	nd	nd	nd	132
	4,0	32	578	nd	127	nd	127	nd	nd	nd	237
SS2	0,2	248	2051	2,7	81	nd	84	25	6,2	nd	474
	0,4	304	689	nd	79	nd	79	nd	nd	nd	148
	0,6	198	543	nd	272	nd	272	nd	nd	nd	273
	0,8	189	656	nd	213	nd	213	nd	nd	nd	256
	1,0	1008	850	nd	332	nd	332	nd	nd	nd	163
	1,5	87	689	nd	280	nd	280	nd	nd	nd	240
	2,0	1194	1452	nd	561	nd	561	nd	nd	nd	619
	2,5	1157	1807	18	654	nd	672	nd	nd	nd	451
	3,0	221	325	nd	726	nd	726	nd	nd	nd	3917
	3,5	119	117	nd	525	nd	525	nd	nd	nd	764
	4,0	678	432	nd	168	nd	168	nd	nd	nd	365
SS3	0,2	779	1983	nd	162	7,6	169	nd	nd	0,79	345
	0,4	1018	3469	nd	225	35	260	2,6	nd	nd	157
	0,6	542	2060	nd	421	nd	421	nd	nd	nd	371
	0,8	921	1675	nd	534	nd	534	nd	nd	nd	374
	1,0	235	1264	nd	184	nd	184	nd	nd	nd	554
	1,5	364	1369	5,3	156	nd	161	nd	nd	nd	118
	2,0	425	3163	nd	306	nd	306	nd	nd	nd	228
	2,5	192	1974	nd	141	nd	141	nd	nd	nd	618
	3,0	160	1279	2,0	100	nd	102	nd	nd	nd	146
	3,5	1979	8583	45	679	28	752	nd	nd	nd	979
SS4	0,2	193	1060	2,3	81	nd	84	nd	nd	nd	92
	0,4	333	519	6,2	94	nd	100	nd	nd	nd	97
	0,6	81	575	nd	150	nd	150	nd	nd	nd	286
	0,8	374	350	2,0	54	nd	56	nd	nd	nd	111
	1,0	322	466	nd	112	nd	112	nd	nd	nd	175
	1,5	38	493	nd	77	nd	77	nd	nd	nd	329
	2,0	462	929	3,1	219	nd	222	nd	nd	nd	418
	2,5	61	651	nd	259	nd	259	nd	nd	nd	700
	3,0	137	688	23	70	nd	93	nd	nd	nd	280
	3,5	155	760	nd	76	nd	76	nd	nd	nd	234
SS5	0,2	1372	1368	23	247	31	301	5,2	nd	nd	63

Tabela 22. Ciąg dalszy.

	0,4	1155	4920	12	298	11	321	nd	nd	nd	204
	0,6	873	6295	17	248	16	281	nd	nd	nd	219
	0,8	3116	34162	39	656	49	744	6,1	nd	nd	693
	1,0	62	1749	1,2	24	nd	25	nd	nd	nd	64
	1,5	183	1065	2,1	86	nd	88	nd	nd	nd	190
	2,0	115	571	nd	69	nd	69	nd	nd	nd	429
	2,5	233	724	nd	136	nd	136	nd	nd	nd	273
	3,0	273	2305	16	265	nd	281	nd	nd	7,7	1090
	3,5	248	1376	nd	108	nd	108	nd	nd	nd	375
SS6	0,2	449	2186	8,4	187	nd	195	nd	nd	nd	217
	0,4	1596	4483	20	231	nd	251	3,2	nd	nd	669
	0,6	924	649	12	277	nd	289	nd	nd	nd	23
	0,8	464	1320	nd	262	nd	262	nd	nd	nd	202
	1,0	289	431	nd	189	nd	189	nd	nd	nd	72
	1,5	781	3213	nd	474	nd	474	nd	nd	nd	229
	2,0	356	329	nd	450	nd	450	nd	nd	nd	120
	2,5	264	342	nd	270	nd	270	nd	nd	nd	40
	3,0	296	286	nd	303	nd	303	nd	nd	nd	98
SS7	0,2	1154	1105	19	300	1,1	320	4,6	nd	nd	67
	0,4	1153	1704	8,1	510	29	547	nd	nd	nd	52
	0,6	232	1039	nd	146	nd	146	nd	nd	nd	74
	0,8	2338	702	12	795	nd	807	nd	nd	nd	28
	1,0	458	1585	nd	363	nd	363	nd	nd	nd	558
	1,5	1072	282	11	570	8,4	590	nd	nd	nd	27
	2,0	387	362	nd	226	nd	226	nd	nd	nd	154
	2,5	230	1711	nd	239	nd	239	nd	nd	nd	243
	0,2	389	5008	nd	463	nd	463	nd	nd	nd	1580
SS8	0,4	967	1223	nd	503	nd	503	nd	nd	nd	130
	0,6	263	33	nd	303	nd	303	nd	nd	nd	180
	0,8	212	182	nd	245	nd	245	nd	nd	nd	82
	1,0	157	860	nd	181	nd	181	nd	nd	nd	51
	1,5	322	70	nd	252	nd	252	nd	nd	nd	191
	2,0	341	1178	nd	275	nd	275	nd	nd	nd	276
	2,5	170	297	nd	194	nd	194	nd	nd	nd	52
	3,0	149	369	nd	192	nd	192	nd	nd	nd	16
	3,5	115	430	nd	201	nd	201	nd	nd	nd	67
SS9	4,0	275	341	nd	188	nd	188	nd	nd	nd	11
	0,2	726	3280	2,2	172	nd	175	nd	nd	nd	184
	0,4	1229	2060	7,9	275	nd	283	nd	nd	nd	167
	0,6	1872	1990	8,9	399	nd	408	nd	nd	nd	115
	0,8	978	1466	nd	502	nd	502	nd	nd	nd	204
	1,0	2938	349	24	888	nd	912	nd	nd	nd	84
	1,5	416	7528	nd	251	nd	251	nd	nd	nd	1922
	2,0	496	3426	29	563	nd	592	nd	nd	nd	3299
	2,5	1280	1839	8,4	298	nd	306	nd	nd	nd	154
SS10	3,0	1246	1877	nd	325	nd	325	nd	nd	nd	72
	3,5	914	714	nd	412	nd	412	nd	nd	nd	112
	4,0	758	4235	nd	338	nd	338	nd	nd	nd	440
	4,5	428	519	nd	295	nd	295	nd	nd	nd	163
	5,0	212	169	nd	204	nd	204	nd	nd	nd	87
	0,2	346	920	nd	254	nd	254	nd	nd	nd	176
	0,4	614	1256	nd	293	nd	293	nd	nd	nd	99
	0,6	144	354	nd	186	nd	186	nd	nd	nd	44
	0,8	152	402	nd	174	nd	174	nd	nd	nd	32
	1,0	108	258	nd	136	nd	136	nd	nd	nd	24

Tabela 22. Ciąg dalszy.

	1,5	99	236	nd	135	nd	135	nd	nd	nd	68
	2,0	95	124	nd	120	nd	120	nd	nd	nd	418
	2,5	179	216	nd	126	nd	126	nd	nd	nd	58
	3,0	475	634	nd	127	nd	127	nd	nd	nd	43
	3,5	928	568	nd	144	nd	144	nd	nd	nd	46
	4,0	281	167	nd	68	nd	68	nd	nd	nd	38
	4,5	530	143	nd	160	nd	160	nd	nd	nd	72
SS11	0,2	2083	3535	27	415	nd	442	nd	nd	nd	188
	0,4	631	1436	nd	911	nd	911	nd	nd	nd	179
	0,6	1343	505	nd	266	nd	266	nd	nd	nd	146
	0,8	1114	54	nd	390	nd	390	nd	nd	nd	223
	1,0	1456	129	nd	328	nd	328	nd	nd	nd	514
	1,5	3895	895	nd	1145	nd	1145	nd	nd	nd	259
	2,0	3894	3233	23	1002	nd	1025	nd	nd	nd	109
	2,5	325	2543	nd	93	nd	93	nd	nd	nd	514
	3,0	1790	552	9,5	393	nd	402	nd	nd	nd	168
	3,5	1431	3863	nd	340	nd	340	nd	nd	nd	346
	4,0	1204	1022	nd	111	nd	111	nd	nd	nd	437
SS12	0,2	379	1598	nd	198	nd	198	nd	nd	nd	66
	0,4	845	758	9,1	385	nd	394	nd	nd	nd	239
	0,6	1530	1198	5,6	496	13	515	nd	nd	nd	94
	0,8	435	211	nd	185	29	214	nd	nd	nd	15
	1,0	2616	2167	9,5	272	50	331	17	nd	nd	120
	1,5	102	196	nd	553	nd	553	nd	nd	nd	350
	2,0	95	143	nd	436	nd	436	nd	nd	nd	143
	2,5	87	178	nd	215	nd	215	nd	nd	nd	331
	3,0	149	292	nd	438	nd	438	nd	nd	nd	185
	3,5	289	397	nd	425	nd	425	nd	nd	nd	115
	4,0	615	2832	nd	923	nd	923	nd	nd	nd	1104
	4,5	215	327	nd	550	nd	550	nd	nd	nd	110
Min ⁶		24	33	1,2	24	1,1	25	2,6	6,2	0,8	11
Max ⁷		3895	34162	45	1145	50	1145	25	6,2	7,7	3917

¹Zgodnie z Rozporządzeniem w znaczeniu suma węglowodorów alifatycznych, naftalenowych i aromatycznych zawierających w cząsteczce od 6 do 12 węgli, z uwzględnieniem monoaromatów BTEX (benzenu, toluenu, etylobenzenu i ksylenów).

²Zgodnie z Rozporządzeniem w znaczeniu suma węglowodorów alifatycznych, naftalenowych i aromatycznych zawierających w cząsteczce od 12 do 35 węgli i powyżej z uwzględnieniem wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych WWA (10. WWA- jak: naftalen, fenantren, antracen, fluoranten, chrysen, benzo(a)antracen, benzo(a)piren, benzo(a)fluoranten, benzo(ghi)perylen).

³Zgodnie z Rozporządzeniem w znaczeniu suma: poziomu stężeń – benzenu, toluenu, etylobenzenu, ksylenów i styrenu.

⁴Zgodnie z Rozporządzeniem w znaczeniu: monochlorobenzen, dichlorobenzeny, trichlorobenzeny, tetrachlorobenzeny, pentachlorobenzen i heksachlorobenzen.

⁵nd – nie wykryto.

⁶Min – wartość najmniejsza.

⁷Max – wartość największa.

Próbki pobrane w punktach SS5, SS6 oraz SS7 nie okazały się być bardziej zanieczyszczone od pozostałych próbek, mimo ich lokalizacji przy Obwodnicy Trójmiejskiej.

Jedynym punktem, z którego w pobranych próbkach nie stwierdzono przekroczenia wartości dopuszczalnych stężeń zanieczyszczeń okazał się punkt SS4.

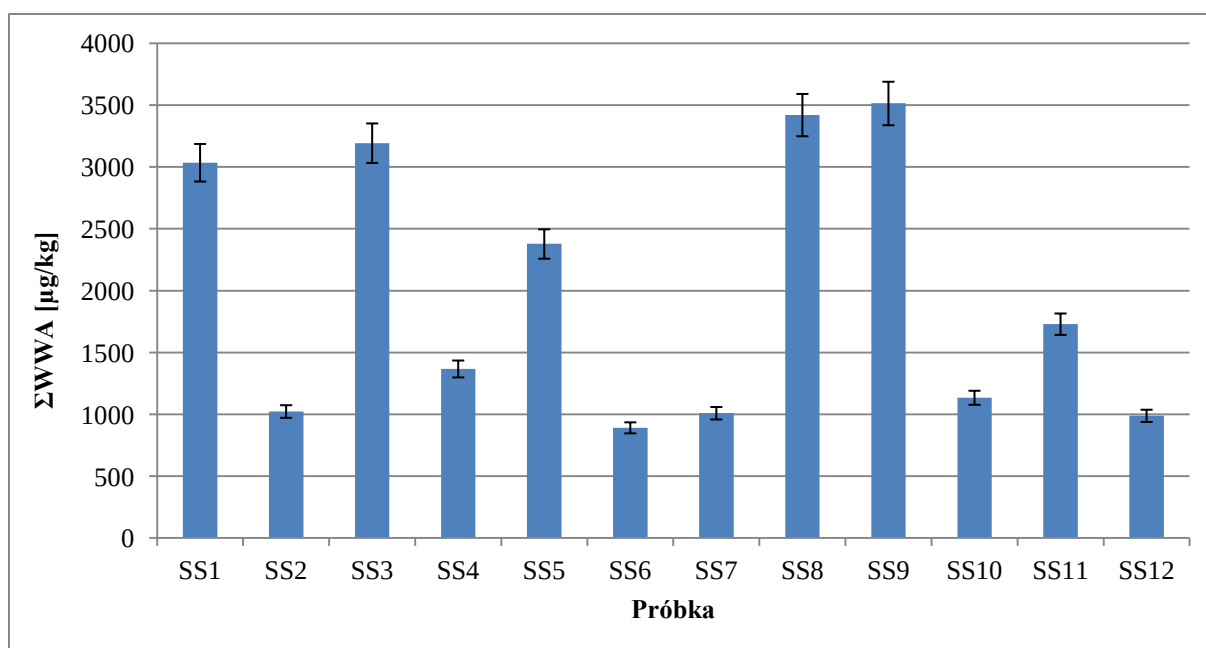
6.1.3. Zawartość związków z grupy WWA i PCB

Ze względu na niższą czułość urządzenia przy pracy w trybie SCAN w porównaniu z trybem SIM, w próbkach gleb nie wykryto związków organicznych występujących w próbkach na niskich poziomach stężeń (rozdział 6.1.2.1.). Do takich związków zalicza się m.in. związki z grupy WWA i PCB. W celu dokładnego oznaczenia związków zaliczanych do tych dwóch grup wykorzystano technikę GC-MS pracującą w trybie SIM oraz zastosowano procedurę analityczną obejmującą etapy izolacji, oczyszczania i wzbogacania analitów.

6.1.3.3. Wyniki analiz - związki z grupy WWA

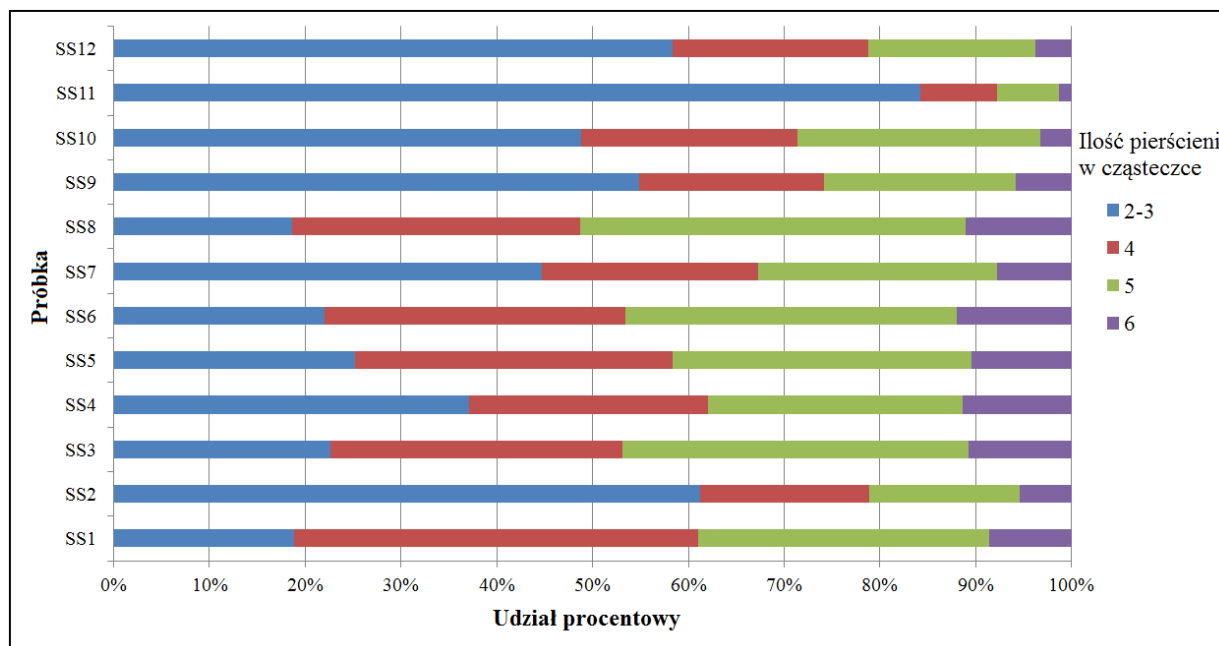
Przeprowadzono analizę chromatograficzną ekstraktów rozpuszczalnikowych uzyskanych z próbek gleb. Uzyskane wyniki analizy próbek gleb pod kątem oznaczania związków z grupy WWA przedstawiono w Załączniku 5.

Całkowite stężenie 16 związków z grupy WWA w próbkach gleb powierzchniowych wahało się między 892 $\mu\text{g/kg}$ a 3514 $\mu\text{g/kg}$. Największe wartości sumy stężeń 16 związków z grupy WWA (Rysunek 21) zaobserwowano w próbkach pobranych w punktach SS8 (3420 $\mu\text{g/kg}$ s. m.) oraz SS9 (3514 $\mu\text{g/kg}$ s.m.).



Rysunek 21. Sumaryczne stężenie związków z grupy WWA w próbkach gleb powierzchniowych.

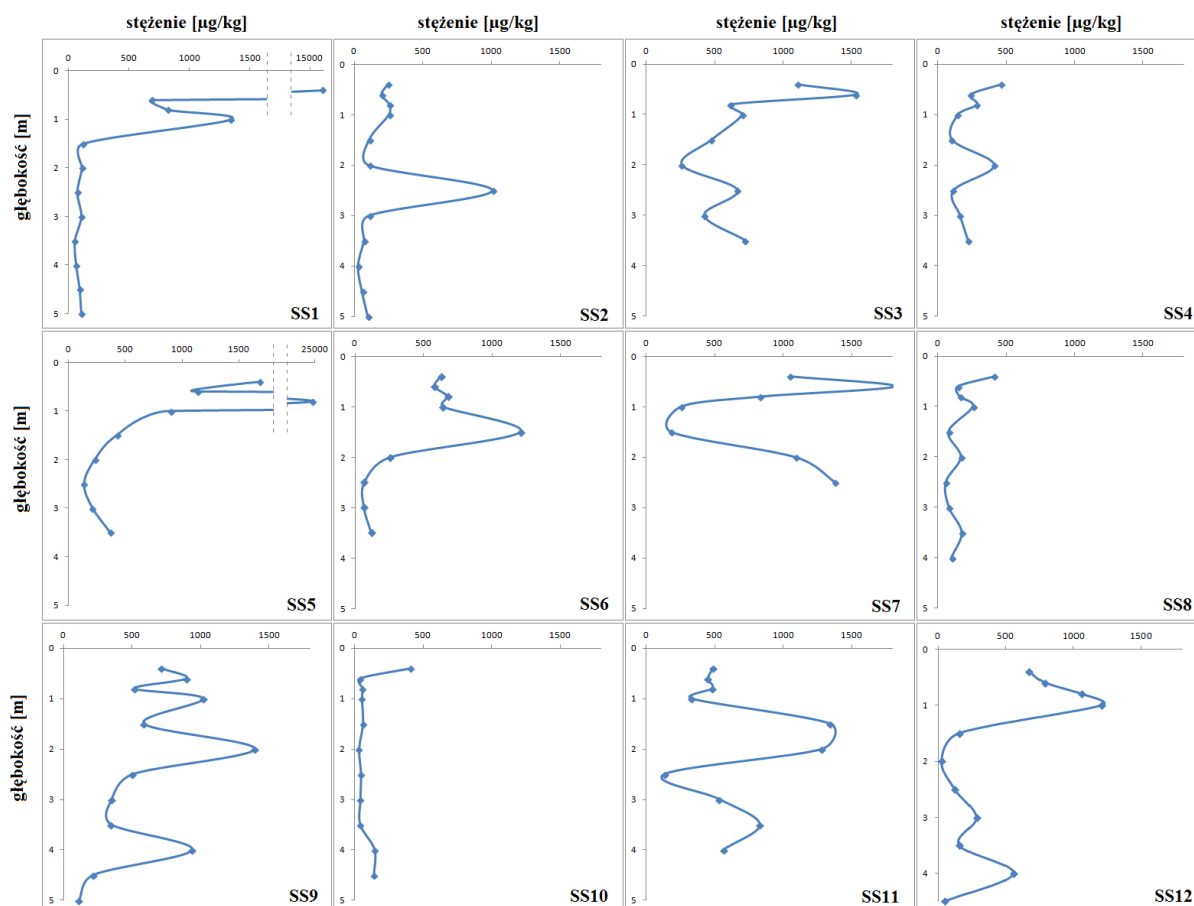
Najbardziej dominującą grupą w siedmiu próbkach gleb powierzchniowych były związki zawierające 2-3 pierścienie w cząsteczce (Rysunek 22). Stanowiły od 19 do 84%. Związki zawierające 4 pierścienie dominowały w dwóch próbkach gleb powierzchniowych – SS1 (42%) i SS5 (33%). Związki z 5 pierścieniami dominowały w trzech próbkach – SS3 (36%), SS6 (35%) i SS8 (40%). Najmniejszym średnim udziałem procentowym charakteryzowały się związki zawierające 6 pierścieni w swojej strukturze. Stanowiły od 1 do 12%.



Rysunek 22. Udział procentowy związków z grupy WWA w próbkach gleb powierzchniowych w zależności od ilości pierścieni w cząsteczce.

Ilość pierścieni w cząsteczce analitu ma wpływ na biologiczną i fizyczną degradację związków z grupy WWA. W przypadku związków zawierających 2-3 pierścienie, rozkład tych związków w glebie jest stosunkowo szybki i może wynosić nawet 50% w ciągu miesiąca [454]. Dodatkowo, związki z tej podgrupy, zwłaszcza Nap, ulegają odparowaniu z gleby. Mimo to, w 5 próbkach gleb powierzchniowych stężenie naftalenu przekraczało 10% całkowitego stężenia związków z grupy WWA, przy czym w próbce SS11 Nap stanowił ponad 60% sumy stężeń związków z grupy WWA. Stężenie Phe w 8 próbkach gleb powierzchniowych przekraczało 10% całkowitego stężenia związków z grupy WWA. Zawartość B(b)F przekraczała 10% sumy stężeń związków z grupy WWA w 8 próbkach, natomiast B(a)A w 6 próbkach. Średnie stężenia związków zawierających 4-5 pierścieni w cząsteczce na poziomie 350-500 $\mu\text{g/kg}$ są typowe dla obszarów miejskich [455].

Suma stężeń 16 związków z grupy WWA w próbkach profili wahała się między 27 a prawie 25 tys. $\mu\text{g/kg}$. Uzyskane wyniki wskazują, że na większych głębokościach stężenie związków z grupy WWA jest niższe, niż w górnych warstwach gruntu, jednak nie ma liniowej zależności między zawartością analitów, a głębokością (Rysunek 23).



Rysunek 23. Sumaryczne stężenie 16 związków z grupy WWA w profilach glebowych.

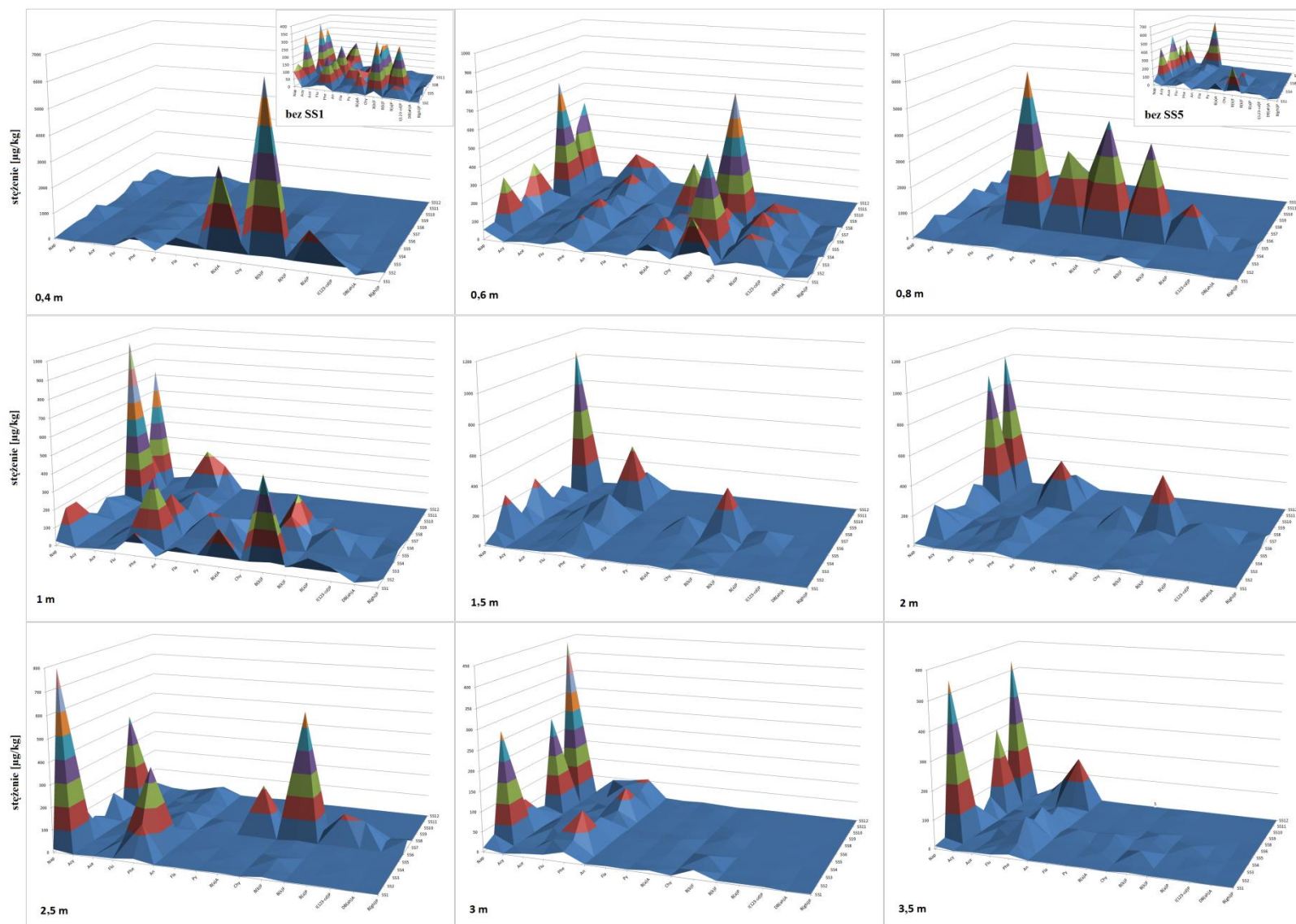
Poza Nap i Acy, średnie stężenie poszczególnych związków maleje wraz z głębokością (poza głębokością 0,8 m ppt). W przypadku głębokości 0,8 m ppt średnie stężenie tych związków znacznie przekracza ich stężenie w próbkach pobranych na przyległych głębokościach, tzn. 0,6 m ppt i 1 m ppt. W próbce pobranej w punkcie SS5, całkowite stężenie związków z grupy WWA na głębokości 0,8 m ppt wynosi prawie 25 mg/kg . Wartość ta zdecydowanie przekracza poziomy zawartości tych związków w pozostałych próbkach. W punkcie SS5 na głębokości 0,8 m ppt wykryto bardzo wysokie stężenia wszystkich oznaczanych związków. Stężenia te znacząco przekraczały stężenia tych związków w pozostałych próbkach. W pozostałych próbkach suma stężeń związków z grupy

WWA na głębokości 0,8 m ppt nie jest większa niż na pozostałych głębokościach. Poza punktem SS5, w przypadku miejsc pobierania próbek SS2, SS6, SS7, na głębokości pomiędzy 0,6 a 2,5 m ppt jest obecna jedna próbka, w której sumaryczne stężenie związków z grupy WWA jest znacznie wyższe od stężeń tych związków w próbkach pobranych na przylegających głębokościach. W większości próbek suma stężeń związków z grupy WWA wynosi poniżej 1000 µg/kg.

Stężenie poszczególnych związków z grupy WWA w warstwach profilu glebowego na głębokości 0,4–3,5 m ppt przedstawiono na Rysunku 24. Na podstawie uzyskanych danych można zaobserwować dominujący udział Nap w próbkach pobranych na większych głębokościach.

Za najbardziej rakotwórczy związek z grupy WWA uważany jest B(a)P. Tło tego związku w polskich glebach uznawanych za niezanieczyszczone wynosi na ogół 2-30 µg/kg [456]. Zawartość B(a)P w glebach zanieczyszczonych, znajdujących się w zasięgu emisji ze źródeł antropogenicznych wynosi powyżej 300 µg/kg. W przeprowadzanych badaniach próbek gleb powierzchniowych wartość ta została przekroczona jedynie w jednej próbce – SS5, w której stężenie B(a)P wynosi 328 µg/kg. W czterech próbkach (SS1, SS3, SS8, SS9), w których oznaczono podwyższone stężenie B(a)P (powyżej 200 µg/kg) obserwowano również duże całkowite stężenie 16 związków z grupy WWA (ponad 3000 µg/kg). W pozostałych próbkach stężenie B(a)P wynosiło poniżej 75 µg/kg, z czego w punktach SS10 i SS11 poziom B(a)P jest niski jak w przypadku gleb niezanieczyszczonych. W przypadku profili, w większości próbek stężenie B(a)P wynosiło poniżej 30 µg/kg. Podwyższoną zawartość tego związku stwierdzono w dwóch próbkach: próbce pobranej w punkcie SS1 na głębokości 0,4 m ppt (1,5 mg/kg) oraz w próbce pobranej w punkcie SS5 na głębokości 0,8 m ppt (1,4 mg/kg).

Na podstawie regulacji prawnych obowiązujących w Polsce dotyczących określania jakości gleby Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w *sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi* (Dz.U. 2002 nr 165 poz. 1359), gleby zaliczane do grupy B uznaje się za niezanieczyszczone kiedy stężenie sumy związków z grupy WWA wynosi poniżej 1 mg/kg dla gleb powierzchniowych (do głębokości 30 cm), poniżej 20 mg/kg dla gleb do głębokości 15 m o wodoprzepuszczalności do $1 \cdot 10^{-7}$ i poniżej 40 mg/kg dla gleb do głębokości 15 m o wodoprzepuszczalności poniżej $1 \cdot 10^{-7}$. Pod uwagę brane jest stężenie jedynie 9 związków z grupy WWA: Nap, Phe, An, Fla, Chy, B(a)A, B(a)P, B(a)F i B(ghi)P. Tereny, na których zlokalizowane zostały punkty pomiarowe zaliczono do grupy B. Przyjęto wodoprzepuszczalność gruntów do $1 \cdot 10^{-7}$ m/s.



Rysunek 24. Zawartość każdego ze związków z grupy WWA na poszczególnych głębokościach [µg/kg].

W przeprowadzonych badaniach nie oznaczano B(a)F. Biorąc pod uwagę sumę stężeń 8 pozostałych związków wymienionych w ustawie, w 5 badanych próbkach gleb powierzchniowych (SS1, SS3, SS5, SS8, SS9 i SS11) suma stężeń tych 8 związków przekracza zdecydowanie poziom 1 mg/kg, toteż można uznać te gleby za zanieczyszczone związkami z grupy WWA. Na podstawie wartości dopuszczalnych stężeń w glebie wymienionych w ustawie, próbki gleb pobranych z większych głębokości można uznać za niezanieczyszczone związkami z grupy WWA.

Według klasyfikacji gleby opartej na tzw. „Dutch list”, próbki w których zawartość sumy 10 związków z grupy WWA wynosi poniżej 1000 µg/kg uznaje się za niezanieczyszczone. W klasyfikacji tej wśród 10 związków z grupy WWA uwzględnia się stężenie benzo(a)fluorantenu. W ramach badań ten związek nie był oznaczany, toteż dla potrzeb tej klasyfikacji zamiast benzo(a)fluorantenu przyjęto stężenie benzo(b)fluorantenu. Opierając się na tej klasyfikacji 6 badanych próbek gleb powierzchniowych (SS1, SS3, SS5, SS8, SS9 i SS11) można uznać za zanieczyszczone związkami z grupy WWA. W przypadku próbek profili glebowych, w 10 próbkach (w punkcie SS1 na głębokości 0,4 m ppt i 1 m ppt, w punkcie SS3 na głębokości 0,6 m ppt, w punkcie SS5 na głębokości 0,4 m ppt i 0,8 m ppt, w punkcie SS7 na głębokości 0,6 m ppt i 2,5 m ppt, w punkcie SS9 na głębokości 2 m ppt, w punkcie SS11 na głębokości 1,5 m ppt i 2 m ppt) suma stężeń związków z grupy WWA wynosiła powyżej 1 mg/kg.

Nawiązując do systemu zaproponowanego przez Instytut Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa w Puławach (suma 16 związków z grupy WWA), jako niezanieczyszczone są uznawane gleby, w których zawartość związków z grupy WWA wynosi poniżej 600 µg/kg, przy czym za naturalną zawartość uważa się zawartość związków z grupy WWA w granicach od 0 do 200 µg/kg [457]. Zgodnie z tą klasyfikacją, wszystkie próbki gleb powierzchniowych pobrane wokół składowiska odpadów można zaliczyć do zanieczyszczonych. Próbki gleb powierzchniowych pobrane w punktach SS6 and SS12 można uznać jako nieznacznie zanieczyszczone i zaliczyć do II klasy, obejmującej zawartości związków z grupy WWA w granicach od 600 do 1000 µg/kg. Pozostałe próbki gleb powierzchniowych można uznać za zanieczyszczone i zaliczyć do III klasy (całkowite stężenie związków z grupy WWA 1000-5000 µg/kg). W przypadku próbek profili, jako niezanieczyszczone można uznać próbki pobrane w punktach SS4, SS8 oraz SS10. W przypadku próbek profili, większość próbek (83 spośród 121) charakteryzuje się zawartością 16 związków z grupy WWA poniżej 600 µg/kg i można je uznać za niezanieczyszczone związkami z grupy WWA i zaliczyć do I klasy. 18 próbek (14% wszystkich próbek) można zaliczyć do III klasy zanieczyszczenia, a dwie

(próbka pobrana w punkcie SS1 z głębokości 0,4 m ppt oraz próbka pobrana w punkcie SS5 z głębokości 0,8 m ppt) do V klasy–gleby silnie zanieczyszczone (całkowite stężenie związków z grupy WWA powyżej 10 mg/kg). Żadna z próbek nie zalicza się do IV klasy zanieczyszczenia (całkowite stężenie związków z grupy WWA w granicach 5-10 mg/kg).

Biorąc pod uwagę doniesienia literaturowe na temat zawartości związków z grupy WWA w próbkach gleb powierzchniowych (Tabela 23), w pobliżu składowiska odpadów w Polsce obserwuje się stosunkowo nieduże obciążenie gleby związkami z grupy WWA.

Tabela 23. Doniesienia literaturowe dotyczące stężenia związków z grupy WWA w próbkach gleb [458].

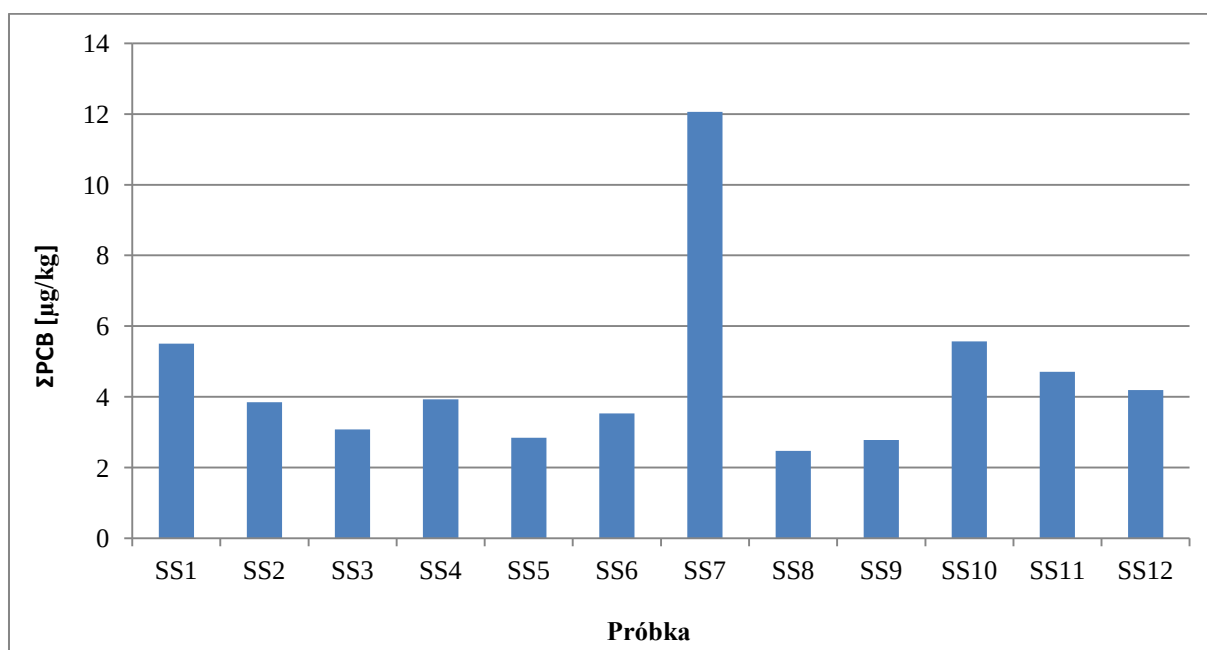
Próbka	Ilość oznaczanych związków z grupy WWA	Całkowite stężenie związków z grupy WWA [µg/kg]
Próbki gleby kompozytowej z miasta Guwahati w Dolinie Brahmaputry	16	799,73–51299,67
Gleby powierzchniowe z Metropolii Kumasi, Ghana	22	14,78–2084
Gleby miejskie Szanghaju	16	83,3–7220
Gleby z miasta przemysłowego, Korea Południowa	16	65–12000
Gleby powierzchniowe Deltę Żółtej Rzeki, Chiny	16	27–753
Gleby orne w Polsce	16	80–7264
Wierzchnia warstwa gleby z obszaru przemysłowego Angrenu, Uzbekistan	31	118–5913
Próbki gleby z Tarragona County, Hiszpania	16	112–1002
Gleby powierzchniowe w miejscach ruchu drogowego w Delhi, Indie	16	1062–9652
Obecne badania	16	892–3514

Wyniki przeprowadzonych badań [454,459] wskazują, że pobieranie związków organicznych przez korzenie roślin może wpływać na los związków z grupy WWA w glebie. Stężenie niektórych związków z grupy WWA w obecności określonych gatunków roślin, może obniżyć się nawet o połowę w ciągu jednego roku [460]. ZUT położony jest w pobliżu lasu i otoczony z wielu stron bujną roślinnością, więc niektóre gatunki roślin mogły przyczyniać się do obniżania zawartości związków z grupy WWA w próbkach gleb pobranych w pobliżu składowiska. Udział w tym może mieć zarówno pobieranie przez korzenie jak i adsorpcja związków z grupy WWA na powierzchni pędów roślin w wyniku osadzania się cząstek pyłu z powietrza na powierzchni roślin [461]. Również inne organizmy takie jak bakterie, grzyby lub nawet zwierzęta wyższe mogą wziąć udział w biologicznej

degradacji związków z grupy WWA [462]. W efekcie, organizmy te mogły przyczynić się do zmniejszenia stężenia związków z grupy WWA na terenie badań.

6.1.3.4. Wyniki analiz - związki z grupy PCB

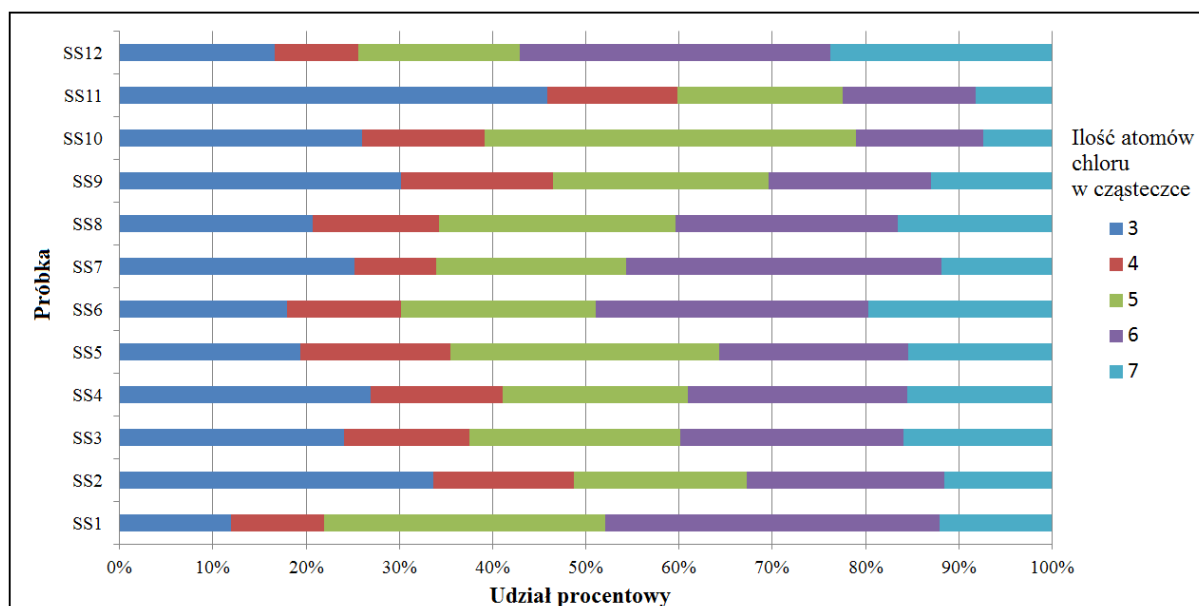
Uzyskane wyniki analizy próbek gleb pod kątem oznaczania związków z grupy PCB przedstawiono w Załączniku 6. Stężenie związków z grupy PCB w próbkach gleb powierzchniowych mieściło się w zakresie od 201 ng/kg (PCB#153) do 3033 ng/kg (PCB#28). Najwyższe stężenie $\Sigma 7\text{PCB}$ (12 $\mu\text{g/kg}$) zanotowano w próbce pobranej w punkcie SS7 (Rysunek 25). W przypadku pozostałych próbek gleb powierzchniowych, całkowite stężenie związków z grupy PCB nie przekroczyło 6 $\mu\text{g/kg}$.



Rysunek 25. Sumaryczne stężenie 7 związków z grupy PCB w próbkach gleb powierzchniowych.

Na Rysunku 26 przedstawiono informacje na temat udziału procentowego związków z grupy PCB w próbkach gleb powierzchniowych w zależności od ilości atomów chloru w cząsteczce. Największe udziały w próbkach gleby miał kongener PCB#28 (średni udział 24,8%), związki zawierające 6 atomów chloru, tj. PCB#138 i PCB#153 (średni udział 24,2%) oraz związki zawierające 5 atomów chloru, tj. PCB#101 i PCB#118 (średni udział 23,7%).

Związki zawierające 4 (PCB#52) oraz 7 (PCB#180) atomów chloru miały średni udział, odpowiednio, 13% oraz 14,2%.

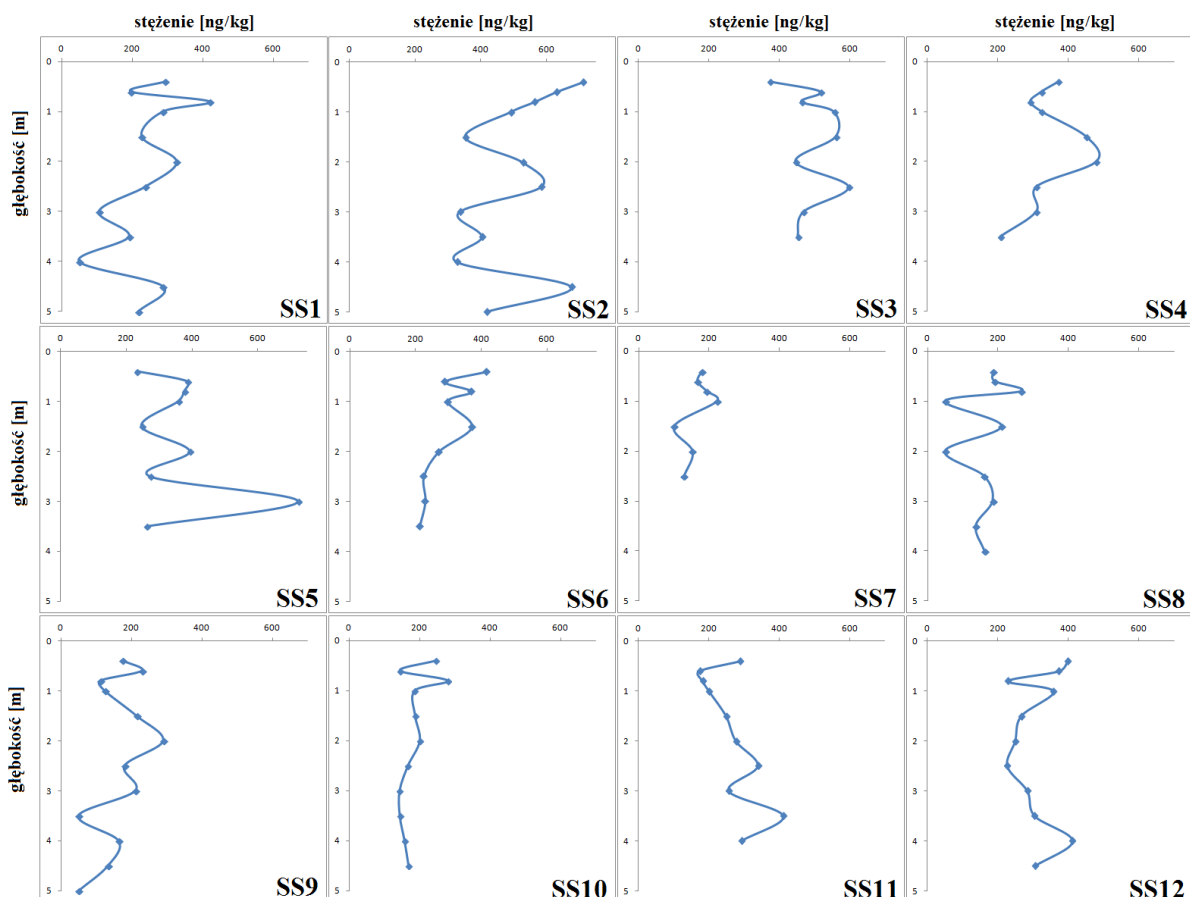


Rysunek 26. Udział procentowy związków z grupy PCB w zależności od ilości atomów chloru w cząsteczce.

Na podstawie danych uzyskanych w wyniku analizy próbek profili można zaobserwować, zawartość związków z grupy PCB maleje wraz z głębokością. Największe stężenia związków z grupy PCB zaobserwowano w próbkach pobranych w punktach SS1, SS5 oraz SS6.

W przypadku większości próbek, stężenie związku PCB#28 znacznie przewyższało stężenie pozostałych kongenerów. Stężenie PCB#28 w poszczególnych profilach glebowych przedstawiono na Rysunku 27. Na potrzeby wykresów, w przypadku stężenia poniżej LOQ przyjęto wartość $\frac{1}{2}$ LOQ.

Na podstawie regulacji prawnych obowiązujących w Polsce dotyczących określania jakości gleby (Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi. Dz.U. 2002 nr 165 poz. 1359), gleby zaliczane do grupy B uznaje się za niezanieczyszczone kiedy stężenie związków z grupy PCB wynosi poniżej 20 $\mu\text{g/kg}$ dla gleb powierzchniowych (do głębokości 30 cm ppt) oraz poniżej 100 $\mu\text{g/kg}$ dla gleb do głębokości 15 m ppt o wodoprzepuszczalności do $1 \cdot 10^{-7}$. Pod względem prawnym próbki gleb powierzchniowych oraz profili pobrane w pobliżu ZUT uznaje się za niezanieczyszczone związkami z grupy PCB.



Rysunek 27. Stężenie PCB#28 w profilach glebowych.

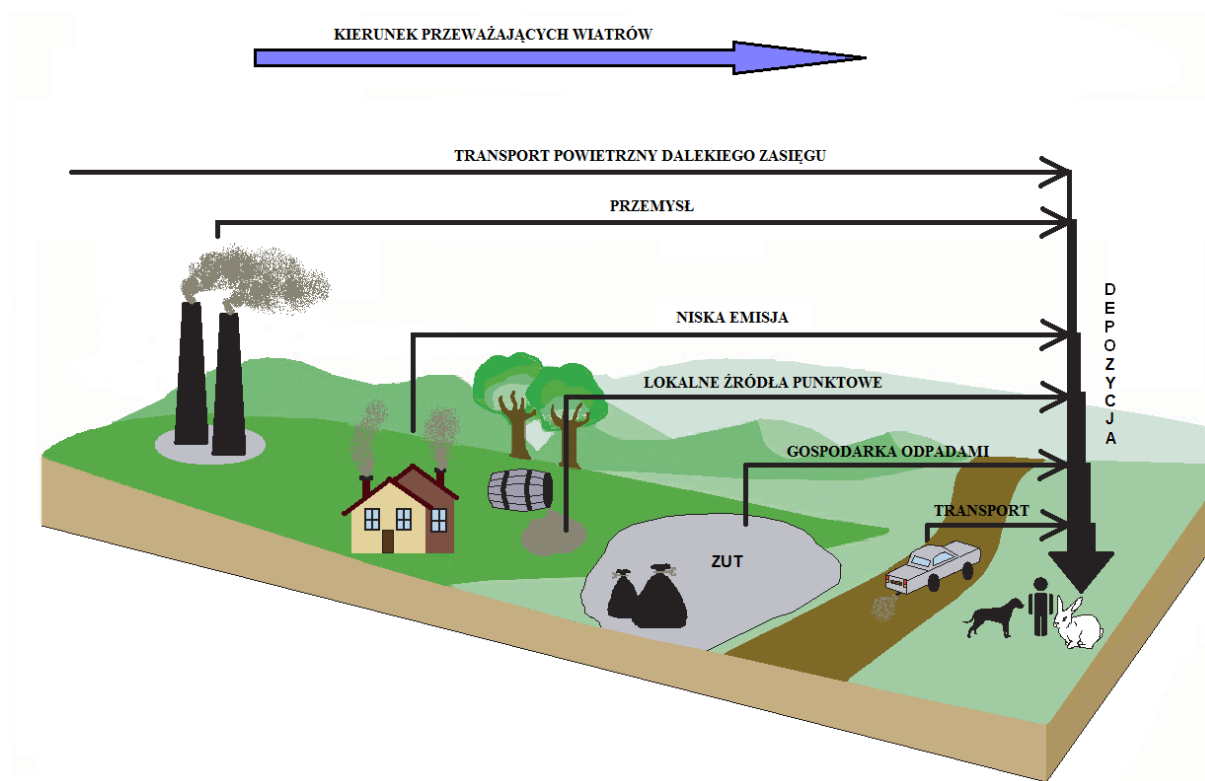
Poziomy związków z grupy PCB w pobranych próbkach porównano z zawartością tych związków w glebach w pozostałej części Polski, jednak ilość danych dotyczących zawartości związków chloroorganicznych w polskich glebach jest ograniczona. Biorąc pod uwagę dostępne dane literaturowe jednoznacznie można stwierdzić, że ilość związków z grupy PCB w glebach w Polsce jest zależna od regionu oraz od typu gleby. Próbkę gleby różnego rodzaju i przeznaczenia pobrane były w wielu miejscach w Polsce w latach 1990-1994 [463]. Poziom związków z grupy PCB wahał się od 1 $\mu\text{g/kg}$ do 9,5 $\mu\text{g/kg}$ dla gruntów rolnych, od 1,5 $\mu\text{g/kg}$ do 38 $\mu\text{g/kg}$ dla gruntów leśnych i od 15 $\mu\text{g/kg}$ do 3400 $\mu\text{g/kg}$ dla gruntów miejskich. Stężenie związków z grupy PCB w próbkach gleby w północnej Polsce mieściło się w granicach 2-38 $\mu\text{g/kg}$ [464]. Najniższe stężenie związków z grupy PCB w próbkach zebranych w Gdańsku (2-28 $\mu\text{g/kg}$, średnie stężenie 9 $\mu\text{g/kg}$) zostało oznaczone w próbkach gruntów rolnych, natomiast znacznie wyższe (11-530 $\mu\text{g/kg}$) ze średnim stężeniem wynoszącym 21 $\mu\text{g/kg}$ w próbkach gleb miejskich [463]. Biorąc pod uwagę te informacje można stwierdzić, że sumaryczne stężenie związków z grupy PCB w próbkach

gleby pobranych w pobliżu ZUT jest na poziomie stanowiącym tło dla tego typu związków w tej części Polski. W próbkach gleby pobranych w południowej Polsce, stężenia związków z grupy PCB mieściły się w zakresie 67-870 µg/kg w próbkach gleb pobranych z punktów zlokalizowanych na terenie miasta Katowice oraz 4,6-110 µg/kg w próbkach gleb pobranych z punktów zlokalizowanych na terenie miasta Kraków [465]. Ze względu na fakt, że południowe regiony Polski są bardziej uprzemysłowione w porównaniu do regionów północnych, analizowane gleby z obszarów południowych są bardziej zanieczyszczone trwałymi związkami organohalogenowymi, takimi jak z grupy PCB czy OCP w porównaniu do wielu innych miejsc w Polsce.

6.1.3.5. Źródła związków z grupy WWA i PCB obecnych w próbkach gleb powierzchniowych

Do źródeł emisji związków z grupy WWA zalicza się zarówno źródła naturalne (głównie pożary lasów, erupcje wulkanów, naturalne wylewy ropy naftowej), jak i antropogeniczne (m.in. procesy spalania paliw kopalnych, smoły węglowej, drewna, oleju, filtrów olejowych, stałych odpadów komunalnych czy wycieki ropy naftowej) [42]. Związki z grupy PCB stanowią grupę związków pochodzenia wyłącznie antropogenicznego. Wykorzystywane były jako plastyfikatory oraz izolatory w kondensatorach, transformatorach i innym sprzęcie elektronicznym. Eksploatacja i utylizacja tych urządzeń były przyczyną przedostawania się tej grupy związków do środowiska [62]. Istnieją dowody, że związki z grupy PCB mogą powstawać w procesach spalania i przemieszczać się zaadsorbowane na cząstkach pyłu wraz z masami powietrza [466].

Na Rysunku 28 przedstawiono prawdopodobne źródła pochodzenia związków z grupy WWA i PCB deponowanych na obszarze badań. Należy do nich depozycja (mokra i sucha) z powietrza, przy czym źródła emisji mogą być bardzo odległe i lokalne, m.in. przemysł, w tym elektrociepłownie oraz procesy zachodzące na terenie ZUT. Niewątpliwym źródłem emisji są procesy spalania paliw związane z ruchem samochodowym na pobliskiej obwodnicy.



Rysunek 28. Źródła zanieczyszczeń deponowanych na obszarze badań.

6.1.3.5.1. Źródła związków z grupy WWA

W literaturze można znaleźć informacje o różnych podejściach metodologicznych wykorzystywanych na etapie identyfikacji źródeł emisji związków z grupy WWA w oparciu o wartości liczbowe indeksów, obliczanych na podstawie stosunku stężeń wybranych analitów w badanych próbkach. Jednym z częściej stosowanych parametrów jest wartość liczbową stosunku stężeń LMW/HMW, gdzie za pomocą akronimu LMW określa się sumę stężeń 10 związków z grupy WWA (Nap+Acy+Ace+Flu+Phe+An+Fla+Py+B(a)A+Chy), natomiast za pomocą akronimu HMW określa się sumę stężeń 6 związków z grupy WWA (B(b)F+B(k)F+B(a)P+I(123-cd)P+DB(ah)A+B(ghi)P). W oparciu o kilka takich wskaźników [467-471] określono źródło pochodzenia (spalanie/przeróbka ropy naftowej) związków z grupy WWA w próbkach gleb powierzchniowych. Uzyskane wyniki przedstawiono w Tabeli 24.

Tabela 24. Źródła – pirogeniczne (Pyr) lub petrogeniczne (Pet) związków z grupy WWA wyliczone w oparciu o charakterystyczne wartości liczbowe indeksów (molekularnych wskaźników diagnostycznych).

Wskaźnik	SS1	SS2	SS3	SS4	SS5	SS6	SS7	SS8	SS9	SS10	SS11	SS12
Fla/(Fla+Py)	Pyr	Pyr	Pyr	Pyr	Pyr	Pyr	Pyr	Pyr	Pyr	Pyr	Pyr	Pyr
B(a)A/Chy	Pyr	Pyr	Pyr	Pyr	Pyr	Pyr	Pyr	Pyr	Pyr	Pyr	Pyr	Pet
An/(An+Phe)	Pet	Pet	Pet	Pet	Pet	Pet	Pet	Pet	Pet	Pet	Pet	Pet
B(a)A/(B(a)A+Chy)	Pyr	Pyr	Pyr	Pyr	Pyr	Pyr	Pyr	Pyr	Pyr	Pyr	Pyr	Pyr
I(123-cd)P / (I(123-cd)P + B(ghi)P)	Pyr	Pyr	Pyr	Pyr	Pet	Pyr	Pyr	Pyr	Pyr	Pyr	Pyr	Pyr
LMW/HMW	Pyr	Pet	Pyr	Pyr	Pyr	Pyr	Pyr	Pyr	Pet	Pet	Pet	Pet

Na podstawie danych zebranych w Tabeli 24 można zauważyć, że obliczone wskaźniki w niektórych przypadkach wskazują na mieszane (Pyr and Pet) źródła pochodzenia związków z grupy WWA dla tej samej próbki. Wielu autorów wykorzystuje indeksy do oceny źródła związków z grupy WWA w próbkach gleby [472-475], choć w niektórych publikacjach wskazuje się, że uzyskiwane dzięki wskaźnikom wyniki są niewiarygodne [476]. Wskaźnik An/(An+Phe) jest krytykowany ze względu na inny los środowiskowy An i Phe [477]. Na podstawie Tabeli 28 można zaobserwować, że indeks An/(An+Phe) wskazuje na całkowicie odmienne źródło związków z grupy WWA w próbkach gleby niż pozostałe indeksy.

Obliczone wartości liczbowe molekularnych indeksów diagnostycznych, oprócz An/(An+Phe) wskazują, że większość związków z grupy WWA w próbkach gleb powierzchniowych pochodzi ze źródeł spalania (Pyr). Ze względu na bliskość terenów mieszkalnych, związki z grupy WWA w próbkach pobranych w punktach SS1 i SS8 najprawdopodobniej pochodzą z niskiej emisji. Stosunkowo wysoka zawartość Nap w próbkach może potwierdzać tę tezę.

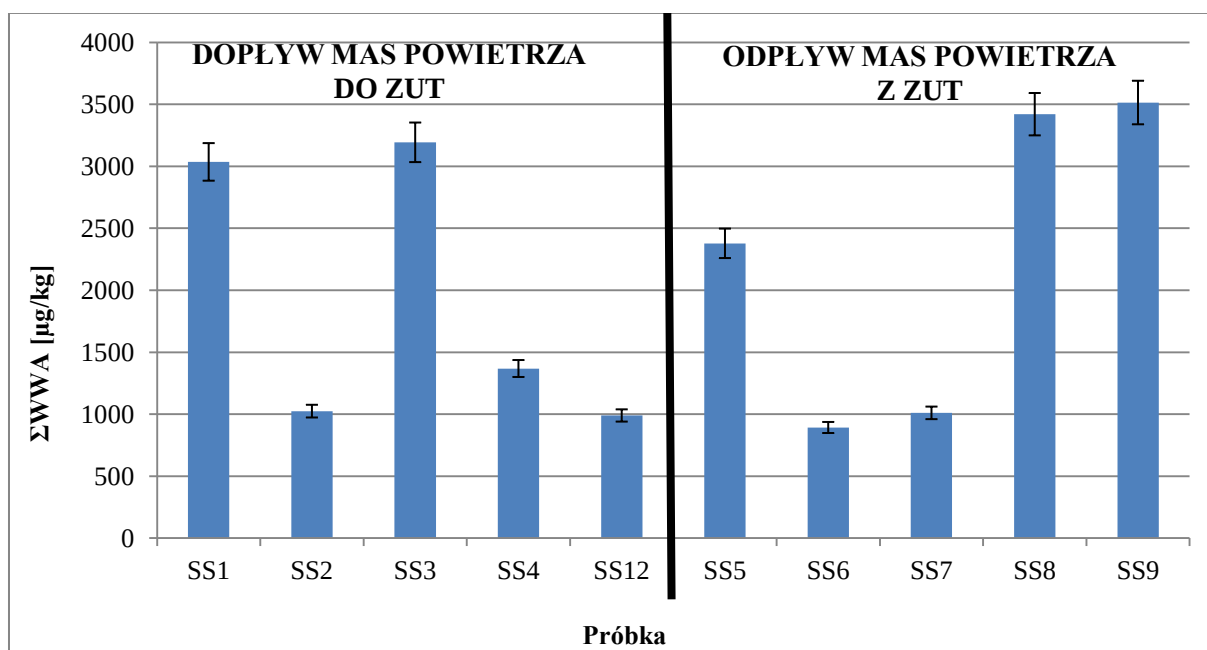
Wartość liczbową parametru LMW/HMW sugeruje, że związki z grupy WWA obecne w próbkach SS2, SS9, SS10, SS11 i SS12 pochodzą z przeróbki ropy naftowej. Na skład tych próbek mogła mieć wpływ działalność zakładów przemysłowych zlokalizowanych w pewnym oddaleniu od obszaru badań.

W celu określenia możliwości wpływu ZUT na zawartość w glebie związków z grupy WWA porównano:

- 1) wartości liczbowe sumy stężeń związków z grupy WWA w próbkach na dopływie mas powietrza do składowiska oraz na odpływie mas powietrza ze składowiska (na podstawie kierunku przeważających wiatrów na terenie badań),

- 2) rodzaj i poziomy stężenie poszczególnych analitów i wyznaczono korelację między poszczególnymi próbkami.

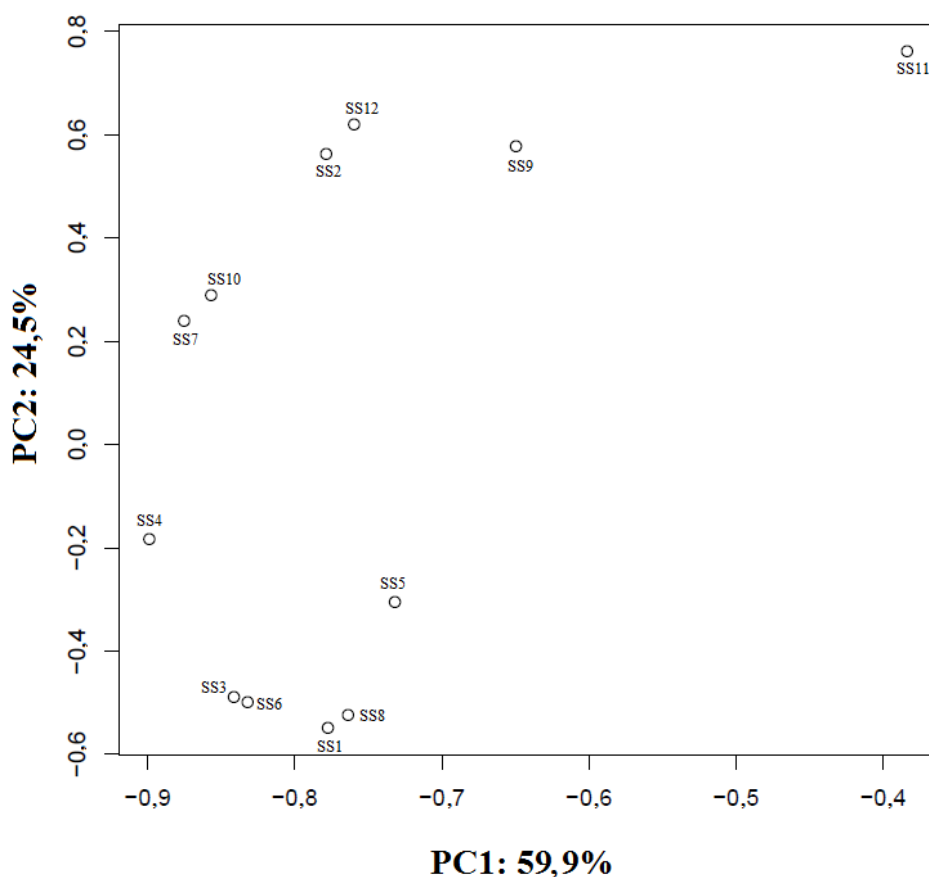
Porównując wartości liczbowe sumy stężeń związków z grupy WWA w próbkach gleb powierzchniowych pobranych przy ZUT (próbki pobrane w punktach SS1-SS9 oraz SS12) można stwierdzić, że sumaryczne stężenia związków z grupy WWA w próbkach pobranych na odpływie mas powietrza z ZUT nie są wyraźnie większe od sumarycznego stężenia tych związków w próbkach pobranych na dopływie mas powietrza do ZUT. W efekcie można stwierdzić, że emisja związków z grupy WWA z terenu ZUT jest znikoma (Rysunek 29).



Rysunek 29. Zawartość sumy 16 związków z grupy WWA w poszczególnych próbkach gleb powierzchniowych z obszarów na dopływie i odpływie powietrza ze składowiska.

Porównując próbki pod kątem stężenia poszczególnych analitów zaobserwowano duże wartości liczbowe współczynnika korelacji (ponad 0,90; $p < 0,001$) między zawartością analitów w próbce SS1, SS3 i SS6. Również wysoką korelację zaobserwowano między zawartością związków z grupy WWA w próbce SS8 a w próbce SS1 (Pearson $r=0,85$; $p < 0,001$), SS3 (Pearson $r=0,97$; $p < 0,001$) oraz SS6 (Pearson $r=0,97$; $p < 0,001$). Jest to o tyle ciekawe, że próbka SS8 pobrana była w znacznej odległości od składowiska.

W celu przedstawienia danych w formie graficznej (Rysunek 30) przeprowadzono analizę głównych składowych (PCA). Dwie pierwsze główne składowe wyjaśniają odpowiednio 59,9% oraz 24,5% całkowitych zasobów informacyjnych zmiennych wejściowych.



Rysunek 30. Wykres konfiguracji punktów reprezentujących źródła związków z grupy WWA w układzie dwóch pierwszych osi czynnikowych.

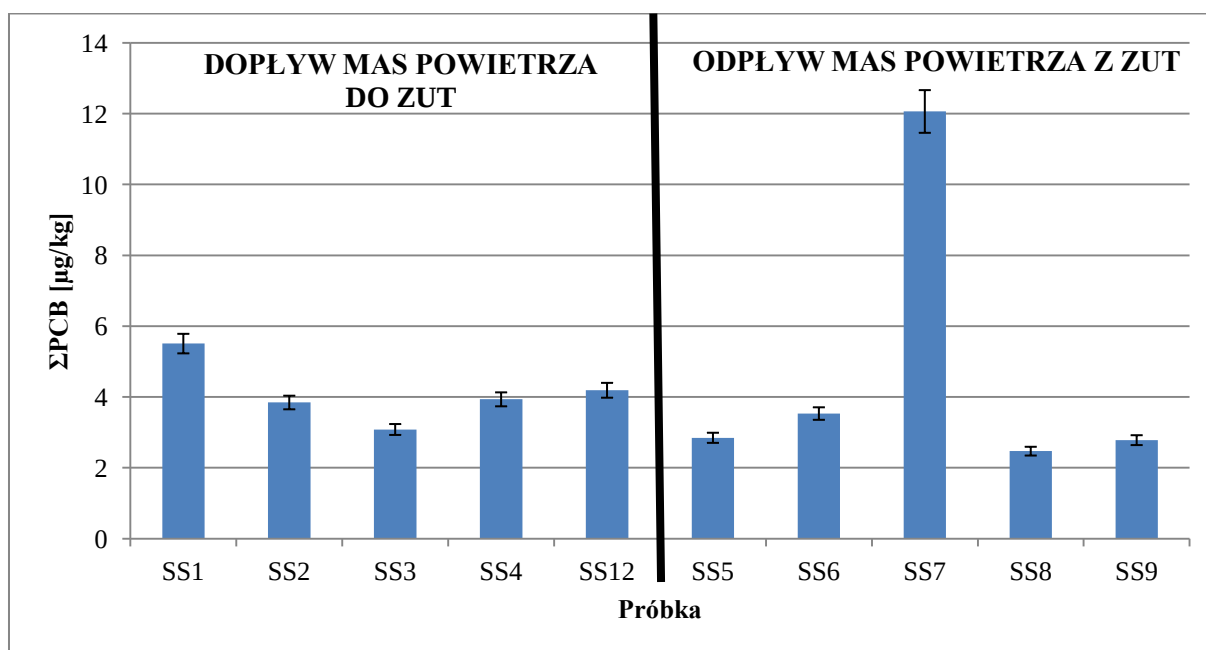
Na podstawie uzyskanych danych można wnioskować, że źródła związków w próbkach pobranych w punktach SS1, SS3 SS6 i SS8 mogą być związane z tym samym czynnikiem. Związki z grupy WWA w postaci zaadsorbowanej na ziarnach pyłu mogą być niesione zgodnie z kierunkiem wiatru i przenoszone na różne (często na bardzo duże) odległości.

Przeważające południowo-zachodnie wiatry na obszarze badań mogły być odpowiedzialne za transport związków z punktów SS1, SS3 i SS6 poza teren składowiska (do punktu SS8 i dalej). Biorąc pod uwagę kierunek przeważających wiatrów oraz kierunek spływu wód gruntowych na terenie składowiska, związki z grupy WWA nie są transportowane ze składowiska do punktu SS11. Związki z grupy WWA oznaczone w próbce SS11 pochodzą więc z innych źródeł. Pochodzenie związków z grupy WWA w próbkach pobranych w punktach SS2 oraz SS12 (Pearson $r=0,96$; $p<0,001$) również nie jest związane z funkcjonowaniem ZUT. Związki z grupy WWA w tych próbkach pochodzą

prawdopodobnie z niskiej emisji z budynków mieszkalnych położonych w pobliżu punktu SS12.

6.1.3.5.2. Źródła związków z grupy PCB

W procesie spalania materiału zawierającego w swoim składzie atomy chloru tworzą się przede wszystkim związki z grupy PCB zawierające niewielką liczbę atomów chloru w cząsteczce. Ze względu na duży udział procentowy kongeneru PCB#28 w całkowitym stężeniu związków z grupy PCB w badanych próbkach można przypuszczać, że obecność tych związków w badanych próbkach, podobnie jak w przypadku związków z grupy WWA, ma związek z procesami spalania. Przy czym, jeśli porówna się wartości sumy stężeń związków z grupy PCB w próbkach pobranych na obszarze dopływu mas powietrza do ZUT oraz odpływie mas powietrza z ZUT (Rysunek 31), wartości te są porównywalne (poza próbką SS7).



Rysunek 31. Zawartość sumy 7 związków z grupy PCB w poszczególnych próbkach gleb powierzchniowych z obszarów na dopływie i odpływie powietrza ze składowiska.

W literaturze można znaleźć wiele przykładów świadczących o tym, że parowanie ze składowisk odpadów jest znaczącym źródłem związków z grupy PCB [478,479]. Jednak na podstawie uzyskanych danych można stwierdzić, że wpływ ZUT na emisję związków z grupy

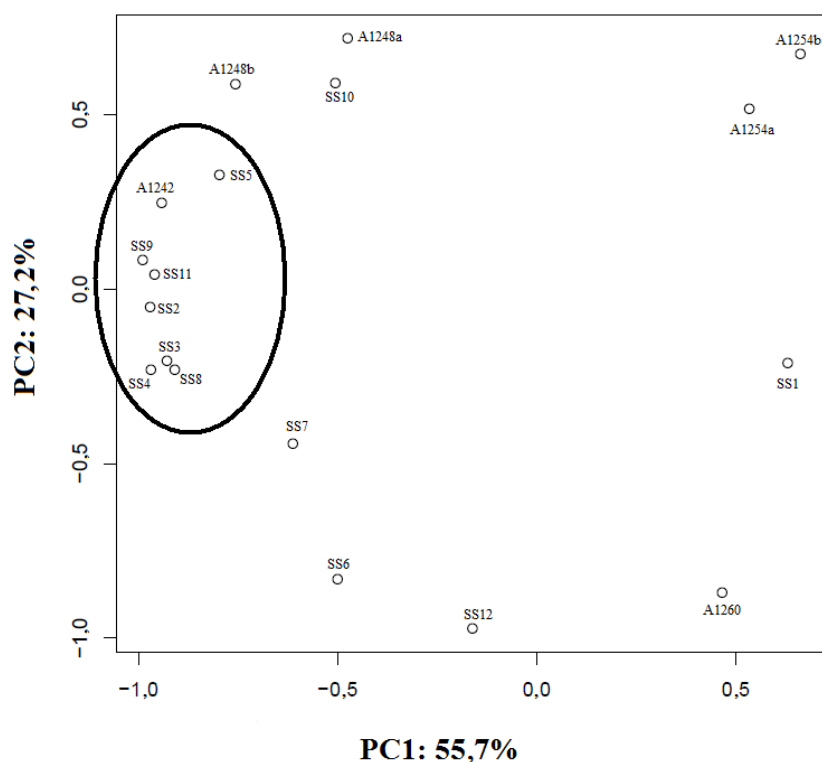
PCB jest znikomy, a wysoka wartość sumarycznego stężenia związków z tej grupy w punkcie SS7 jest prawdopodobnie związana z występowaniem lokalnego punktowego źródła zanieczyszczeń.

Biorąc pod uwagę zawartość poszczególnych związków z grupy PCB w próbkach gleby wyznaczono korelację między składem próbek gleby. W przypadku kilku próbek okazało się, iż istnieje bardzo wysoka korelacja między uzyskanymi wynikami. Wartość liczbowa współczynnika korelacji między zawartością analitów w próbkach SS2, SS3, SS4, SS8 oraz SS9 wynosiła powyżej 0,87 ($p < 0,001$). Związki z grupy PCB przemieszczają się w formie zaadsorbowanej na cząstkach pyłu. Na zachowanie się związków w powietrzu wpływa wiele czynników, takich jak temperatura otoczenia, ciśnienie par, stężenie całkowitego pyłu zawieszonego [480], mokra i sucha depozycja, a transport dalekiego zasięgu zależy od współczynnika podziału między fazę gazową a cząstkami [481]. Podobieństwo pod kątem składu próbek pobranych w punktach SS2, SS3, SS4, SS8 oraz SS9 może być efektem wpływu warunków meteorologicznych, tj. przeważających południowo-zachodnich wiatrów, które transportują związki z grupy PCB poprzez teren ZUT do punktów SS8 oraz SS9.

Również wysoką korelację obserwuje się między składem próbek SS2, SS3, SS4, SS8 oraz SS9 a zawartością analitów w próbce SS11 (0,84-0,99; $p < 0,001$). Sugeruje to wspólne źródło emisji związków z grupy PCB, a na ich rozprzestrzenianie mogły mieć wpływ inne czynniki, niż meteorologiczne czy hydrologiczne. Na rozprzestrzenienie się związków z grupy PCB mogło mieć wpływ m.in. przemieszczanie powierzchniowych warstw gleby przez maszyny budowlane podczas działań modernizacyjnych prowadzonych w trakcie rozbudowy i usprawniania funkcjonowania ZUT, które miały miejsce od 2008 roku.

W celu określenia źródła związków z grupy PCB w próbkach gleby, przeprowadzono analizę PCA dla próbek gleb powierzchniowych oraz mieszanek komercyjnych Aroclor (Aroclor 1242, 1248a, 1248b, 1254a, 1254b i 1260). Aroclor 1248a odnosi się do Lot A3.5 Aroclor 1248). Aroclor 1248f odnosi się do Lot G3.5 Aroclor 1248, Aroclor 1254a do Lot A4 Aroclor 1254 (Monsanto Lot KI-02-6024) z późnej produkcji (1974–1977), Aroclor 1254b odnosi się do Lot G4 Aroclor 1254 (GE/118). Uzyskany wykres przedstawiono na Rysunku 32. Dwie główne składowe wyjaśniają 82,9% całkowitych zasobów informacyjnych zmiennych wejściowych.

Na podstawie uzyskanego wykresu można zauważyć, że związki z grupy PCB oznaczone w próbkach SS2, SS3, SS4, SS5, SS8, SS9 oraz SS11 mogą pochodzić z mieszaniny Aroclor 1242. W składzie tych próbek jak również w Aroclor 1242



Rysunek 32. Wykres konfiguracji punktów reprezentujących źródła związków z grupy PCB w układzie dwóch pierwszych osi czynnikowych.

obserwowano duży udział kongenerów PCB#28 oraz PCB#52. Wartość liczbową wyznaczonego współczynnika korelacji ($r=0,79$; $p<0,001$) sugeruje, że obecność związków z grupy PCB w próbce pobranej w punkcie SS12 może mieć związek z Aroclor 1260. Ze względu na swój skład, Aroclor 1254 nie wydaje się być źródłem związków z grupy PCB w próbkach gleby pobranych w pobliżu terenu ZUT.

6.1.3.6. Zależność między stężeniem związków z grupy WWA a stężeniem związków z grupy PCB

W próbce SS7, w której stwierdzono najwyższą sumę stężeń związków z grupy PCB, suma stężeń związków z grupy WWA była niska. Z kolei w punktach SS8 i SS9, w których suma stężeń związków z grupy WWA była największa, suma stężeń związków z grupy PCB była niska.

Na podstawie danych literaturowych można stwierdzić, że w oparciu o źródła związków z grupy WWA poszukuje się źródeł związków z grupy PCB. Korelacja między

stężeniami związków z grupy WWA i PCB w osadach powierzchniowych może wskazywać na depozycję atmosferyczną związków z grupy PCB [466,482].

Zhang i wsp. [483] zaobserwowali znaczącą pozytywną zależność między stężeniem związków z grupy PCB a stężeniem związków z grupy WWA zawierających więcej niż 4 pierścienie. W obecnych badaniach zauważono, że wartości stężeń kongeneru PCB#28 w próbkach gleb powierzchniowych były odwrotnie proporcjonalne do wartości stężeń związków z grupy WWA zawierających 4 pierścienie i więcej (Rysunek 33). Jednak takiej zależności nie zaobserwowano w przypadku próbek pobranych na innych głębokościach. Dodatkowo nie zauważono żadnych więcej zależności między stężeniem pozostałych związków z grupy WWA i PCB.

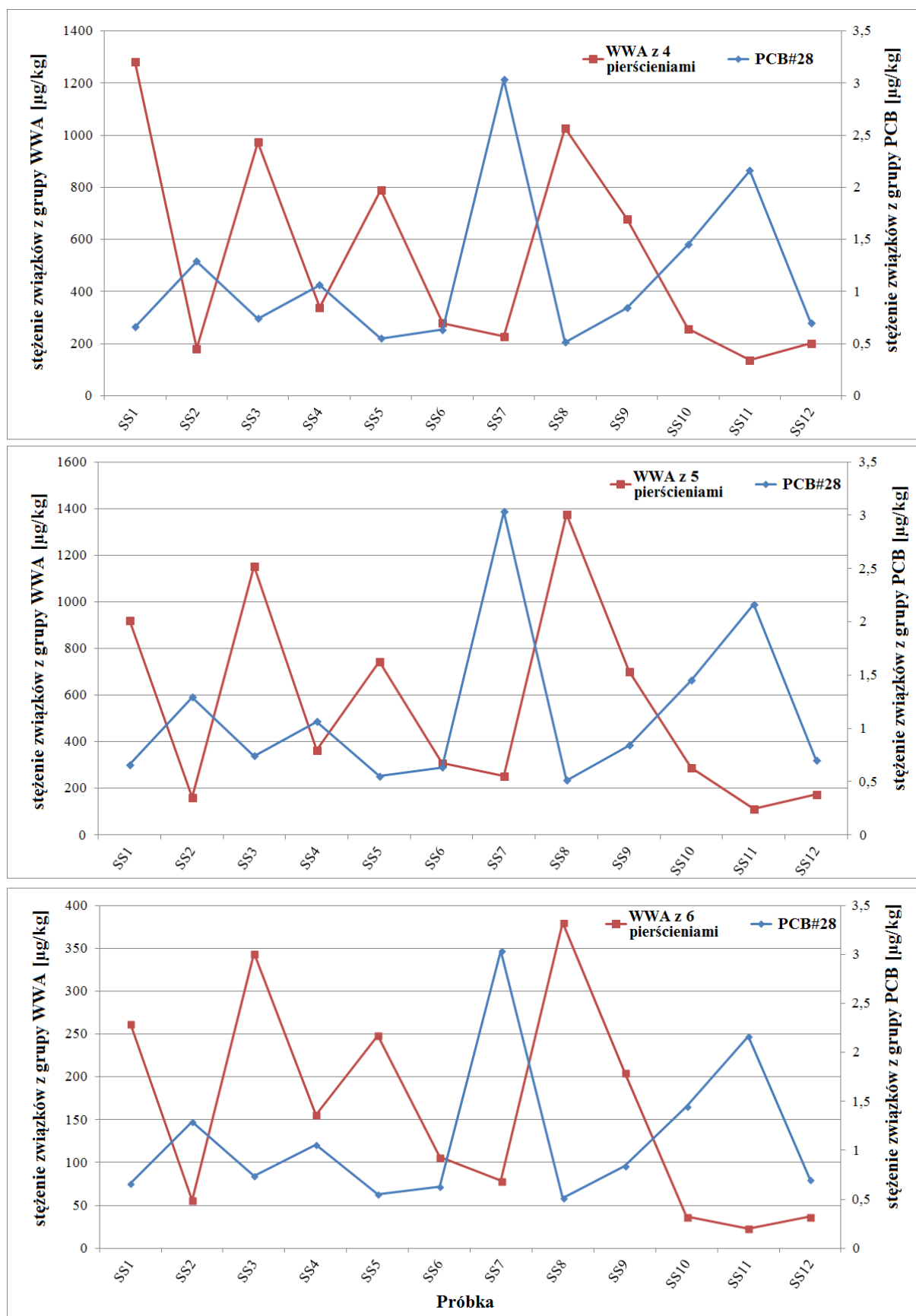
6.1.4. Zawartość metali ciężkich w próbkach gleby

Na podstawie analizy uzyskanych danych pomiarowych dla próbek gleb można stwierdzić, że w próbkach gleb nie wykryto kadmu. Wszystkie uzyskane wartości były poniżej LOD.

Wyniki oznaczania rtęci w próbkach gleb przedstawiono w Załączniku 7.

Na podstawie regulacji prawnych obowiązujących w Polsce dotyczących określania jakości gleby (Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w *sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi*. Dz.U. 2002 nr 165 poz. 1359), gleby zaliczane do grupy B uznaje się za niezanieczyszczone kiedy stężenie rtęci wynosi poniżej 2 mg/kg dla gleb powierzchniowych (do głębokości 30 cm ppt) oraz poniżej 3 mg/kg dla gleb do głębokości 15 m ppt o wodoprzepuszczalności do $1 \cdot 10^{-7}$. Pod względem prawnym próbki gleb powierzchniowych oraz profili pobrane w pobliżu ZUT uznaje się za niezanieczyszczone rtęcią.

Według danych literaturowych, poziomy stężenie rtęci w Gdańsku są niższe niż w południowej części kraju, a zawartość rtęci w zachodniej i wschodniej części miasta nie przekracza 50 ng/g, co potwierdziły obecne badania. Zawartość Hg w glebach w centrum miasta wynosi około 70 ng/g. Najwyższe odnotowane poziomy stężenie rtęci w Gdańsku (w rejonie wyspy Ostrów, Śródmieścia i części Wrzeszcza oraz na pograniczu Zaspy



Rysunek 33. Zależność między stężeniem związków z grupy WWA a stężeniem kongeneru PCB#28 w próbkach gleb powierzchniowych.

i Przymorza) przekraczały 120 ng/g. W pobliżu terenu Gdańskich Zakładów Nawozów Fosforowych zawartość rtęci wynosi 3,61 mg/kg. Maksymalne stężenie rtęci na obszarze Gdańska osiągnęło 5,5 mg/kg [484].

Dla porównania, stężenie rtęci w glebie powierzchniowej w Chorzowie wynosi 0,18-0,31 mg/kg, w Elblągu 0,05-0,30 mg/kg, w Gdyni 0,06-0,30 mg/kg, w Katowicach 0,08-7,55 mg/kg, w Poznaniu <0,05-712 mg/kg, w Rzeszowie 0,06-0,10 mg/kg, w Słupsku 0,05-0,08 mg/kg, w Tczewie <0,05-0,16 mg/kg, w Warszawie <0,05 – 10,78 mg/kg [484].

6.1.5. Ocena toksyczności próbek gleb

Toksyczność próbek gleb oszacowano w oparciu o procedury przedstawione w rozdziale 5.2. Uzyskane wyniki oceny toksyczności próbek gleb wobec wybranych organizmów testowych: skorupiaka *Heterocypris incongruens*, bakterii bioluminescencyjnych *Vibrio fischeri* (test Microtox®) oraz rośliny jednoliściennej *Sorghum saccharatum* (test Phytotoxkit F™) zestawiono w Tabeli 25.

W przypadku 100% śmiertelności skorupiaków, średnie zahamowanie wzrostu opisano jako 100%. Jednocześnie, na podstawie uzyskanych wyników porównano śmiertelność oraz zahamowanie wzrostu skorupiaka z wartościami zahamowania bioluminescencji, zahamowania kiełkowania nasion, zahamowania wzrostu korzenia i przypisano próbki gleb do odpowiedniej klasy toksyczności. Przynależność do danej klasy toksyczności zależy od intensywności wywołanego efektu toksycznego i jest zaznaczona odpowiednim kolorem. Podstawa klasyfikacji toksyczności przedstawiona jest w Tabeli 26.

W przypadku efektu stymulującego, kiedy intensywność efektu toksycznego jest mniejsza od zera, wzrost i przeżywalność organizmów przewyższa wartości uzyskane dla próbki kontrolnej.

Ocena toksyczności próbek gleb powierzchniowych wykazała, że największym poziomem toksyczności wobec organizmów wskaźnikowych *V. fischeri* charakteryzuje się ekstrakt próbki pobranej w punkcie SS2, wobec *S. saccharatum* próbki pobrane w punktach SS3, SS4, SS7, SS9 i SS10, natomiast wobec *H. incongruens* próbki pobrane w punktach SS1, SS4, SS6, SS7, SS9, SS11 i SS12 (Rysunek 34).

Tabela 25. Wyniki pomiarów [%] toksyczności próbek gleb wobec organizmów wskaźnikowych *Heterocypris incongruens*, *Vibrio fischeri* i *Sorghum saccharatum*.

Numer próbki	Głębokość [m ppt]	Test Ostracodtoxkit F™		Test Microtox®	Test Phytotoxkit F™	
		Śmiertelność organizmów	Średnie zahamowanie wzrostu	Zahamowanie bioluminescencji	Średnie zahamowanie kiełkowania nasion	Średnie zahamowanie wzrostu korzenia
SS1	0,2	70	59	3,0	21	14
	0,4	50	30	-3,0	5,3	-4,2
	0,6	40	44	-5,0	16	35
	0,8	50	1,8	7,0	-5,3	14
	1,0	60	34	-4,0	-5,3	9,8
	1,5	70	24	-7,0	11	15
	2,0	100	100	-8,0	0	-7,9
	2,5	100	100	9,0	11	4,0
	3,0	80	47	9,0	5,3	3,4
	3,5	100	100	17	0	40
	4,0	100	100	5,0	16	14
	4,5	80	56	5,0	5,3	19
	5,0	60	12	0	21	-6,0
SS2	0,2	40	-71	35	16	8,4
	0,4	0	4,4	40	5,3	40
	0,6	20	12	-1,0	0	22
	0,8	80	-16	5,0	21	15
	1,0	80	29	24	16	13
	1,5	70	36	23	-5,3	24
	2,0	40	18	37	11	35
	2,5	70	59	7,0	0	32
	3,0	60	34	32	-5,3	11
	3,5	30	48	26	-5,3	2,2
	4,0	30	19	20	0	9,3
	4,5	70	66	5,0	0	18
	5,0	100	100	47	-5,3	13
SS3	0,2	50	-6,3	-27	-5,3	26
	0,4	80	103	11	16	-3,0
	0,6	70	98	0	-5,3	24
	0,8	60	41	0	0	13
	1,0	30	-38	-2,0	16	2,7
	1,5	50	81	26	16	3,1
	2,0	100	100	-4,0	0	12
	2,5	60	88	5,0	-5,3	10
	3,0	50	104	-4,0	-5,3	12
	3,5	70	83	-4,0	-5,3	35
SS4	0,2	70	42	1,0	0	43
	0,4	40	44	4,0	0	15
	0,6	50	37	-5,0	16	5,8
	0,8	30	47	3,0	0	8,6
	1,0	60	56	15	11	35
	1,5	80	65	14	16	43
	2,0	50	37	32	11	37
	2,5	70	71	12	0	24
	3,0	70	77	-11	11	33
	3,5	60	43	32	-5,3	-7,9
SS5	0,2	10	5,0	-21	-5,3	20
	0,4	40	5,9	-30	11	-0,8
	0,6	70	46	-5,0	-5,3	12
	0,8	60	40	-8,0	11	48
	1,0	0	-27	-13	-5,3	4,9
	1,5	30	19	3,0	-5,3	9,2
	2,0	70	-2,2	10	11	30
	2,5	0	20	2,0	16	31
	3,0	60	11	0	-5,3	2,4

Tabela 25. Ciąg dalszy.

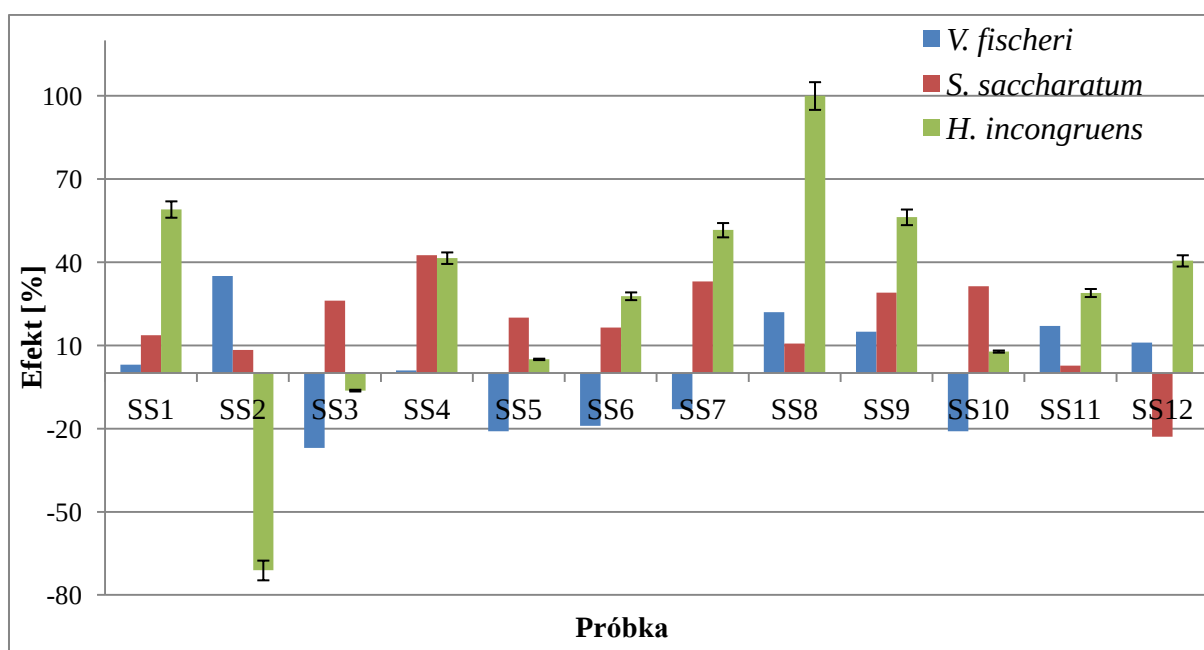
	3,5	10	52	-2,0	-5,3	24
SS6	0,2	29	28	-19	-5,3	16
	0,4	43	56	8,0	11	15
	0,6	86	139	-3,0	-5,3	-31
	0,8	86	83	1,0	11	-4,1
	1,0	71	83	-6,0	5,3	27
	1,5	57	9,3	-10	-5,3	25
	2,0	43	42	3,0	5,3	22
	2,5	100	100	-2,0	-5,3	4,7
	3,0	50	69	3,0	0	-2,7
	3,5	60	-14	9,0	0	27
SS7	0,2	30	52	-13	5,3	33
	0,4	30	42	0	11	15
	0,6	71	28	20	-5,3	-33
	0,8	71	125	-8,0	-5,3	9,5
	1,0	86	83	-10	0	21
	1,5	57	120	-10	11	14
	2,0	86	83	-1,0	-5,3	6,3
	2,5	29	-61	-9,0	11	21
SS8	0,2	100	100	22	16	11
	0,4	86	28	17	0	9,0
	0,6	100	100	13	0	-26
	0,8	86	139	50	16	-45
	1,0	71	83	53	-5,3	4,9
	1,5	100	100	-1,0	-5,3	7,3
	2,0	100	100	-3,0	0	10
	2,5	71	28	0	0	13
	3,0	0	36	48	21	0,1
	3,5	71	139	6,0	11	4,3
	4,0	71	28	17	0	16
SS9	0,2	90	56	15	0	29
	0,4	60	-14	11	0	33
	0,6	80	103	46	21	17
	0,8	40	56	26	0	15
	1,0	40	-43	30	26	30
	1,5	50	-63	58	11	2,3
	2,0	40	-17	68	5,3	35
	2,5	60	56	31	0	11
	3,0	50	100	33	0	9,7
	3,5	30	25	3,0	16	24
	4,0	60	-100	0	0	12
	4,5	70	35	8,0	-5,3	35
	5,0	80	-6,3	-7,0	0	-21
SS10	0,2	30	7,8	-21	11	31
	0,4	40	38	18	11	38
	0,6	10	36	9,0	26	-18
	0,8	30	59	7,0	0	4,4
	1,0	70	62	12	21	6,7
	1,5	70	52	10	0	43
	2,0	70	3,2	5,0	0	24
	2,5	80	36	-6,0	-5,3	17
	3,0	80	36	-6,0	11	10
	3,5	50	46	-1,0	5,3	29
	4,0	60	36	17	11	14
	4,5	80	29	-27	5,3	22
SS11	0,2	30	29	17	-5,3	2,7
	0,4	60	29	18	5,3	2,1
	0,6	60	44	49	5,3	9,4
	0,8	20	23	34	11	2,6
	1,0	60	6,7	6,0	0	11
	1,5	80	51	69	5,3	21

Tabela 25. Ciąg dalszy.

	2,0	70	22	28	16	17
	2,5	80	40	50	5,3	11
	3,0	60	29	37	-5,3	15
	3,5	50	-2,2	51	0	-6,0
	4,0	80	29	63	0	23
SS12	0,2	50	41	11	0	-23
	0,4	80	40	24	-5,3	11
	0,6	40	51	56	5,3	15
	0,8	20	29	22	11	25
	1,0	30	35	3,0	0	31
	1,5	50	49	-12	-5,3	21
	2,0	30	45	9,0	16	8,9
	2,5	60	51	5,0	0	27
	3,0	10	57	1,0	-5,3	-4,1
	3,5	20	56	7,0	11	22
	4,0	70	22	14	0	13
	4,5	10	56	6,0	11	35

Tabela 26. Klasyfikacja toksyczności próbek w oparciu o intensywność efektu toksycznego.

Intensywność efektu toksycznego [%]	Klasy toksyczności
<0	efekt stymulujący
0-25	niski poziom toksyczności
26-50	toksyczność ostra
51-75	wysoki poziom toksyczności ostrej
>76	bardzo wysoki poziom toksyczności ostrej



Rysunek 34. Zahamowanie intensywności bioluminescencji *V. fischeri*, średnie zahamowanie wzrostu korzenia *S. saccharatum* oraz średnie zahamowanie wzrostu *H. incongruens* w trakcie badań próbek (ekstraktów) gleb powierzchniowych.

Toksyczność 6 próbek (próbki pobrane w punktach SS1, SS6, SS7, SS9, SS11 i SS12) była wyższa wobec skorupiaka niż wobec dwóch pozostałych organizmów wskaźnikowych.

W żadnej z próbek gleb powierzchniowych nie stwierdzono bardzo wysokiego poziomu toksyczności ostrej wobec *V. fischeri* i *S. saccharatum* (efekt toksyczny >76%). W przypadku próbki SS8 zaobserwowana była 100% śmiertelność skorupiaków *H. incongruens*.

Wobec organizmów wskaźnikowych *V. fischeri* i *S. saccharatum* żadna z badanych próbek profili nie wykazywała wysokiego poziomu toksyczności ostrej, jednak wobec *H. incongruens* w przypadku 45 próbek (pobranych w różnych punktach, poza punktem SS5) obserwowany był efekt toksyczny >76%. W 11 próbkach zaobserwowano 100% śmiertelność skorupiaka.

Na podstawie uzyskanych wyników można zauważyć brak korelacji między efektem toksycznym wobec wykorzystanych organizmów wskaźnikowych. Próbki charakteryzujące się efektem stymulującym wobec jednego z organizmów mogą działać toksycznie wobec innego. Powodem tego mogą być różnice biodostępności związków toksycznych. Test Microtox® przeprowadzony był w oparciu o ekstrakty wodne poszczególnych próbek gleby, więc efekt toksyczny wobec bakterii wywoływany był przez związki mobilne, rozpuszczalne w wodzie. W testach Phytotoxkit FTM oraz Ostracodtoxkit FTM organizmy wskaźnikowe mają bezpośredni kontakt z ziarnami gleby, więc mogą być dla nich biodostępne również substancje nierozpuszczalne w wodzie, zaadsorbowane na ziarnach gleby. Stąd wyniki testów Phytotoxkit FTM i Ostracodtoxkit FTM różnią się od wyników testu Microtox®.

Porównując wyniki pomiarów toksyczności próbek gleb można zaobserwować, że efekt toksyczny wobec *H. incongruens* jest znacznie wyższy niż wobec pozostałych organizmów.

W różnych warunkach, w wyniku wielu procesów, które odbywają się w glebie, następuje uwolnienie innych związków, w tym zanieczyszczeń dotychczas niedostępnych, co z kolei wpływa na obserwowaną toksyczność próbek [485]. Wysoka zawartość metali ciężkich mogła spowodować dużą śmiertelność skorupiaków. Wrażliwość *H. incongruens* na obecność jonów metali ciężkich rośnie w szeregu: $Cd^{2+} > Hg^{2+} > Cu^{2+} > Cr^{6+} > Ni^{2+} \approx Mn^{7+} > Zn^{2+} > Pb^{2+} > Li^{1+} > Fe^{3+}$ [486]. W badanych próbkach zawartość kadmu wynosiła poniżej LOD, więc na śmiertelność małżoraczków mogła mieć wpływ obecność pozostałych jonów metali.

Wśród związków organicznych, DDT wykazuje szkodliwe działanie wobec skorupiaków. Stężenie DDT w glebie na poziomie 20 mg/kg powoduje 64% zahamowanie

wzrostu oraz 7% śmiertelność, natomiast przy stężeniu na poziomie 50 mg/kg obserwowana jest 100% śmiertelność organizmów [487].

Również obecność związków nieorganicznych negatywnie wpływa na rozwój skorupiaków. Stężenie żelaza Fe(II) (jako FeSO₄) na poziomie 20 µg/ml powoduje 45% zahamowanie wzrostu i 40% śmiertelność *H. incongruens*, natomiast przy stężeniu 50 µg/ml obserwowana jest 100% śmiertelność. Roztwór nanocząstek żelaza na zerowym stopniu utlenienia o stężeniu 100 µg/ml powodował 90% zahamowanie wzrostu i 45% śmiertelność. Przy wyższych stężeniach tej formy żelaza obserwowano 100% śmiertelność [487]. *H. incongruens* jest również wrażliwy na obecność nanocząstek ZnO [488].

Skorupiaki *H. incongruens* zostały po raz pierwszy wykorzystane do oceny toksyczności próbek gleb w 1998 roku przez profesora Persoone'a, a zestaw Ostracodtoxkit FTM został wprowadzony do handlu w 2003 roku. W porównaniu do testów z wykorzystaniem innych organizmów, m.in. bakterii (test z wykorzystaniem *V. fischeri* został użyty już w latach 70. XX wieku), test z zastosowaniem skorupiaków jest stosunkowo krótko wykorzystywany, przez co znacznie mniej poznany [486]. Procedury testów bezpośredniego kontaktu organizmu z próbkami gleby czy osadu są dość skomplikowane, czasochłonne i drogie, a w związku z tym stosowane są najczęściej jedynie w wysoko wyspecjalizowanych laboratoriach. Stanowią one jednak cenne uzupełnienie zestawu biotestów roślinnych i bakteryjnych wykorzystywanych do oceny toksyczności badanych próbek, ponieważ ocena toksyczności w oparciu o jeden gatunek jest niewystarczająca do uzyskania pełnych i wiarygodnych wyników dla próbek środowiskowych.

6.2. Wyniki badań - próbki wód

6.2.1. Wyniki badań fizyko-chemicznych próbek wód powierzchniowych

Próbki wód powierzchniowych pobierane były co kwartał, począwszy od 09.2011 roku do 04.2014 r. Uzyskane wyniki analiz fizykochemicznych przedstawiono w Tabeli 27.

Na podstawie wartości granicznych wybranych parametrów wymienionych w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 22 października 2014 r. w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych oraz środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych, zaznaczono przynależność parametru do odpowiedniej klasy jakości. Podstawę tej klasyfikacji przedstawiono w Tabeli 28.

Tabela 27. Wartości liczbowe parametrów analizy fizyko-chemicznej próbek wód powierzchniowych.

Data pobrania próbki	Próbka	Odczyn	PEW [μS/cm]	OWO [mg/l]	Cr(VI) [mg/l]	Cu [mg/l]	Zn [mg/l]	Pb [μg/l]	Hg [μg/l]	Cd [μg/l]	WWA [μg/l]
09.2011	W1	7,5	584	3,7	<0,010	0,0030	0,024	17	<0,010	3,0	<0,020
	W2	7,4	1133	4,9	<0,010	0,0080	0,029	43	<0,010	6,0	<0,020
12.2011	W1	7,9	543	3,1	<0,010	0,0030	0,015	24	<0,010	4,0	<0,10
	W2	7,6	473	8,7	<0,010	0,0030	0,019	13	<0,010	2,0	<0,10
03.2012	W1	7,6	286	1,2	<0,010	0,0020	0,0070	60	<0,010	2,0	<0,10
	W2	7,4	593	2,5	<0,010	0,0080	0,029	11	<0,010	2,0	<0,10
06.2012	W1	8,3	296	5,6	<0,010	0,0060	0,028	26	<0,010	4,0	<0,10
	W2	próbki nie pobrano, suchy wylot									
08.2012	W1	9,5	245	<1,0	<0,010	0,0060	0,018	17	<0,050	2,0	<0,10
	W2	7,5	999	<1,0	<0,010	0,0060	0,024	36	<0,050	4,0	<0,10
12.2012	W1	7,3	548	2,5	<0,010	0,0050	0,037	17	<0,050	3,0	<0,10
	W2	7,7	2326	3,7	<0,010	0,0030	0,011	26	<0,050	5,0	<0,10
02.2013	W1	7,8	479	6,9	<0,010	<0,010	<0,030	<5,0	<0,050	<0,40	<0,10
	W2	7,6	2228	251	<0,010	0,012	<0,030	<5,0	<0,050	<0,40	<0,10
05.2013	W1	7,0	396	<1,0	<0,010	<0,010	<0,030	<5,0	<0,050	<0,40	<0,10
	W2	6,9	1018	<1,0	<0,010	<0,010	<0,030	<5,0	<0,050	<0,40	<0,10
09.2013	W1	7,1	337	5,5	<0,010	<0,010	<0,030	<5,0	<0,050	<0,40	<0,10
	W2	7,7	857	4,4	<0,010	<0,010	0,034	<5,0	<0,050	<0,40	<0,10
11.2013	W1	7,2	444	1,3	<0,010	<0,010	<0,030	<5,0	<0,050	<0,40	<0,10
	W2	7,0	616	2,5	<0,010	<0,010	<0,030	<5,0	<0,050	<0,40	<0,10
01.2014	W1	7,1	358	7,3	<0,010	<0,010	<0,030	<5,0	<0,050	<0,40	<0,10
	W2	7,3	1260	14	<0,010	<0,010	<0,030	<5,0	<0,050	<0,40	<0,10
04.2014	W1	7,5	290	1,3	<0,010	<0,010	<0,030	<5,0	<0,050	<0,40	<0,10
	W2	7,2	973	6,2	<0,010	<0,010	<0,030	<5,0	<0,050	<0,40	<0,10

Tabela 28. Wartości graniczne elementów fizykochemicznych stanu wód powierzchniowych.

Parametr	Jednostka	Wartości graniczne w klasach jakości I-V				
		I	II	III	IV	V
Odczyn ¹	pH	6-8,5	6-9	Wartości granicznych nie ustala się		
PEW (20 °C) ¹	μS/cm	≤1000	≤1500	Wartości granicznych nie ustala się		
OWO ¹	mgC/l	≤10	≤15	Wartości granicznych nie ustala się		
Chrom sześciowartościowy ²	mg Cr ⁺⁶ /l	≤0,02		Wartości granicznych nie ustala się		
Cynk ²	mg Zn/l	≤1		Wartości granicznych nie ustala się		
Miedź ²	mg Cu/l	≤0,05		Wartości granicznych nie ustala się		

Tabela 28. Ciąg dalszy.

Parametr	Jednostka	Jednolite części wód, takie jak: struga, strumień, potok, rzeka, kanał, jezioro, w tym jednolite części wód wyznaczone jako sztuczne lub silnie zmienione oraz inne naturalne lub sztuczne zbiorniki wodne	
		Stężenie średnioroczne ³	Maksymalne dopuszczalne stężenie ⁴
Ołów i jego związki ⁵	µg/l	7,2	*
Rtęć i jej związki ⁵	µg/l	0,05	0,07
Kadm i jego związki ⁵	µg/l	≤0,08 (a) ⁶	≤0,45 (a) ⁶
		0,08 (b)	0,45 (b)
		0,09 (c)	0,6 (c)
		0,15 (d)	0,9 (d)
		0,25 (e)	1,5 (e)
Benzo(a)piren ⁵	µg/l	0,05	0,1
Benzo(b)fluoranten ⁵	µg/l	Σ=0,03	*
Benzo(k)fluoranten ⁵	µg/l		
Benzo(ghi)perylene ⁵	µg/l	Σ=0,002	*
Indeno(123-cd)piren ⁵	µg/l		

¹Wartości graniczne wskaźników jakości wód odnoszące się do jednolitych części wód powierzchniowych w ciekach naturalnych, takich jak struga, strumień, potok, kanał oraz rzeka, niewyznaczonych jako jednolite części wód sztuczne lub silnie zmienione (Załącznik nr 1 do rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 22 października 2014 r. poz. 1482).

²Wartości graniczne wskaźników jakości wód z grupy substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (specyficzne zanieczyszczenia syntetyczne i niesyntetyczne), odnoszące się do jednolitych części wód powierzchniowych wszystkich kategorii (Załącznik nr 6 do rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 22 października 2014 r. poz. 1482).

³Środowiskowa norma jakości wyrażona jako średnia arytmetyczna wartość stężeń z prób wody pobranych w roku kalendarzowym. O ile nie określono inaczej, ma ona zastosowanie do całkowitego stężenia wszystkich izomerów.

⁴Środowiskowa norma jakości wyrażona jako maksymalne dopuszczalne stężenie, obliczane jako 90. percentyl. W przypadku gdy w rubryce zaznaczono gwiazdkę (*), przyjmuje się, że wartości stężeń średniorocznych chronią również przed krótkoterminowym wzrostem stężeń przy zrzutach stałych.

⁵Środowiskowe normy jakości dla substancji priorytetowych oraz dla innych zanieczyszczeń.

⁶Zależy od twardości wody: norma jakości (a) dla twardości < 40 mg CaCO₃/l, norma jakości (b) dla twardości od 40 do < 50 mg CaCO₃/l, norma jakości (c) dla twardości od 50 do < 100 mg CaCO₃/l, norma jakości (d) dla twardości od 100 do < 200 mg CaCO₃/l, norma jakości (e) dla twardości ≥ 200 mg CaCO₃/l.

Większość próbek wód powierzchniowych zalicza się do wód pierwszej klasy. Wartości liczbowe PEW trzech próbek mieściły się w zakresie 1000-1500 µS/cm, co wskazuje na przynależność wód pobranych w punkcie W2 we wrześniu 2011 r., maju 2013 r. oraz styczniu 2014 r. do II klasy. Próbkę pobraną w punkcie W2 w grudniu 2012 r. oraz w lutym 2013 r., ze względu na wysokie wartości liczbowe PEW, a w przypadku próbki W2 pobranej w lutym 2013 r. także parametru OWO, zalicza się do III klasy. Poza próbką pobraną w punkcie W1 w sierpniu 2012 r., próbki pobrane w tym punkcie w pozostałych okresach zaliczane są do I klasy jakości.

6.2.2. Ocena toksyczności próbek wód powierzchniowych

Toksyczność próbek wód powierzchniowych oszacowano w oparciu o procedury przedstawione w rozdziale 5.4. Uzyskane wyniki zestawiono w Tabeli 29. Jednocześnie, na podstawie uzyskanych wyników przypisano próbki wód do odpowiedniej klasy toksyczności zgodnie z klasyfikacją przedstawioną w Tabeli 26.

Tabela 29. Wyniki pomiarów [%] toksyczności próbek wód powierzchniowych wobec organizmów wskaźnikowych *Thamnocephalus platyurus*, *Vibrio fischeri* i *Sorghum saccharatum*.

Data pobrania próbki	Próbka	Test Thamnotoxkit F™	Test Microtox®	Test Phytotoxkit F™	
		Śmiertelność organizmów	Zahamowanie bioluminescencji	Średnie zahamowanie kiełkowania nasion	Średnie zahamowanie wzrostu korzenia
09.2011	W1	13	68	8,9	12
	W2	0	-1,6	14	43
12.2011	W1	6,5	1,6	0	-7,4
	W2	3,0	-1,8	16	17
03.2012	W1	13	3,5	6,9	18
	W2	23	4,2	17	12
06.2012	W1	100	-6,9	-25	28
	W2	Próbki nie pobrano, suchy wylot			
08.2012	W1	20	5,9	-12	20
	W2	73	48	-4,1	8,8
12.2012	W1	3,3	6,9	-7,4	-53
	W2	100	84	-7,4	41
02.2013	W1	5,6	8,2	-2,1	4,2
	W2	100	97	0	29
05.2013	W1	8,6	4,7	7,5	13
	W2	23	10	5,3	11
09.2013	W1	11	2,5	3,3	18
	W2	17	-4,6	0	25
01.2014	W1	0	-34	0	34
	W2	9,3	-42	0	23
04.2014	W1	13	-4,2	6,7	38
	W2	33	-13	0	46

Próbki wód pobrane w punkcie W2 w sierpniu i grudniu 2012 roku oraz lutym 2013 roku charakteryzowały się wysokim i bardzo wysokim poziomem toksyczności ostrej. W przypadku próbek pobieranych w punkcie W1, jedynie próbka pobrana 09.2011 r. cechowała się wysokim poziomem toksyczności ostrej. Próbki pobrane w obu punktach w grudniu 2011 r., marcu 2012 r., maju 2013 r. oraz wrześniu 2013 r. charakteryzowały się niskim poziomem toksyczności (poniżej 25%) bądź efektem stymulującym wobec organizmów wskaźnikowych.

6.2.3. Wyniki badań fizyko-chemicznych próbek wód podziemnych

Wyniki analiz fizyko-chemicznych wód podziemnych w zakresie oznaczania odczynu, PEW, OWO, zawartości związków z grupy WWA oraz wybranych metali (kadm, rtęć, ołów, miedź, cynk, chrom) przedstawiono w Tabeli 30. W tabeli zaznaczono przynależność parametru do odpowiedniej klasy jakości na podstawie wartości granicznych elementów fizykochemicznych stanu wód podziemnych zawartych w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 21 grudnia 2015 r. w sprawie kryteriów i sposobu oceny stanu jednolitych części wód podziemnych (Dz.U. 2016 poz. 85). Podstawę tej klasyfikacji przedstawiono w Tabeli 31.

Wartość pH wód podziemnych wynosiła średnio 7,1. Najniższym odczynem (równym 6,2) charakteryzowała się próbka pobrana w grudniu 2011 r. w punkcie nr 8, natomiast największym (równym 10) próbka nr 17 pobrana w tym samym czasie. Wartość liczbowa PEW wahała się między 178 a 30280 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Najwyższą wartością OWO (621 mg/l) charakteryzowała się próbka nr 18 pobrana w grudniu 2011 r. Od lutego 2013 r. zauważono znaczny spadek stężenia kadmu i ołowiu w próbkach wód podziemnych.

Wyniki analiz fizyko-chemicznych w zakresie oznaczania zasadowości, twardości ogólnej, zawiesina ogólnej, mętności, barwy, zapachu, utlenialności, indeksu fenolowego, ekstraktu eterowego, suchej pozostałości ChZT Cr, BZT₅, zawartości chlorków, siarczków, siarczanów, azotu azotanowego, azotu azotynowego, azotu amonowego, azotu ogólnego, substancji rozpuszczonych, wodorowęglanów, jonu amonowego, azotynów oraz azotanów przedstawiono w Tabeli 32. W tabeli zaznaczono przynależność parametru do odpowiedniej klasy jakości na podstawie wartości granicznych elementów fizykochemicznych stanu wód podziemnych (Tabela 31).

Dla wszystkich parametrów można zaobserwować duże rozbieżności między poszczególnymi próbkami. Stężenie chlorków mieściło się w zakresie 2-5736 mg/l, wodorowęglanów 31-12688 mg/l, substancji rozpuszczonych 120-28600 mg/l a azotu ogólnego 0,50-3520 mg/l. Na podstawie uzyskanych danych można zaobserwować, że wartości liczbowe większości parametrów uzyskanych dla próbek pobieranych na dopływie wód do składowiska (próbki nr 1-6) są niższe od wartości liczbowych parametrów uzyskanych dla próbek pobranych na odpływie wód do składowiska (próbki nr 7-18). Wartość liczbowa LOQ dla fenoli oraz azotynów była większa od wartości granicznej tego parametru dla klasy I, dlatego najwyższą przydzieloną klasą jakości dla tych parametrów jest klasa II.

Tabela 30. Wartości liczbowe podstawowych parametrów analizy fizyko-chemicznej próbek wód podziemnych.

Data pobrania próbki	Numer próbki	Odczyn	PEW [μS/cm]	OWO [mg/l]	WWA [μg/l]	Pb [μg/l]	Cd [μg/l]	Cu [mg/l]	Zn [μg/l]	Cr [mg/l]	Hg [μg/l]	Data pobrania próbki	Numer próbki	Odczyn	PEW [μS/cm]	OWO [mg/l]	WWA [μg/l]	Pb [μg/l]	Cd [μg/l]	Cu [mg/l]	Zn [μg/l]	Cr [mg/l]	Hg [μg/l]
12.2011	1	7,6	296	<1,0	<0,10	12	2,0	0,0010	2,0	<0,010	<0,010	12.2012	10	7,2	703	3,7	<0,10	22	4,0	0,0060	36	<0,010	<0,010
	2	7,7	300	5,0	<0,10	10	2,0	0,0020	24	<0,010	<0,010		11	6,8	1320	2,5	<0,10	46	5,0	0,011	38	<0,010	<0,010
	3	6,8	790	2,5	<0,10	15	4,0	0,0040	16	<0,010	<0,010		12	6,8	6444	45	<0,10	84	12	0,0080	93	0,020	<0,010
	4	7,4	383	1,8	<0,10	16	4,0	0,0030	20	<0,010	<0,010		13	7,0	847	<1,0	<0,10	26	4,0	0,0060	89	<0,010	<0,010
	5	7,5	495	<1,0	<0,10	16	3,0	0,0020	4,0	<0,010	<0,010		14	6,5	3927	9,3	<0,10	54	7,0	0,014	24	0,010	<0,010
	6	7,5	532	<1,0	<0,10	6,0	4,0	0,0030	20	<0,010	<0,010		15	7,0	4454	28	<0,10	60	7,0	0,012	20	0,010	<0,010
	7	7,4	539	14	<0,10	26	5,0	0,0030	11	<0,010	<0,010		16	6,8	1379	4,4	<0,10	36	5,0	0,0070	48	<0,010	<0,010
	8	6,2	1183	8,5	<0,10	42	7,0	0,0060	10	<0,010	<0,010		17	6,5	676	<1,0	<0,10	14	2,0	0,0020	10	<0,010	<0,010
	9	7,0	217	3,0	<0,10	8,0	2,0	0,0010	11	<0,010	<0,010		18	7,5	18651	373	0,2	96	20	0,049	99	0,030	<0,010
	10	6,9	879	5,6	<0,10	24	5,0	0,0040	43	<0,010	<0,010	02.2013	1	7,7	556	2,5	<0,10	<5,0	<1,0	<0,010	<30	<0,010	<0,050
	11	6,8	1188	3,1	<0,10	53	8,0	0,0090	47	0,010	<0,010		2	7,8	625	<1,0	<0,10	<5,0	<1,0	<0,010	<30	<0,010	<0,050
	12	6,7	5008	68	<0,10	95	17	0,014	86	0,030	<0,010		3	7,6	631	4,4	<0,10	<5,0	2,0	<0,010	<30	<0,010	<0,050
	13	6,7	729	<1,0	<0,10	29	5,0	0,0070	127	<0,010	<0,010		4	7,6	384	<1,0	<0,10	<5,0	<1,0	<0,010	<30	<0,010	<0,050
	14	6,5	3212	6,0	<0,10	65	11	0,011	21	0,020	<0,010		5	7,6	476	<1,0	<0,10	<5,0	8,0	<0,010	40	<0,010	<0,050
	15	7,0	4014	37	<0,10	64	11	0,010	18	0,020	<0,010		6	7,6	484	<1,0	<0,10	<5,0	<1,0	<0,010	<30	<0,010	<0,050
	16	6,6	1291	14	<0,10	44	7,0	0,0060	56	<0,010	<0,010		7	7,7	495	3,7	<0,10	<5,0	<1,0	<0,010	<30	<0,010	<0,050
	17	10,0	582	<1,0	<0,10	18	3,0	0,0030	17	<0,010	<0,010		8	6,4	1200	9,9	<0,10	<5,0	<1,0	<0,010	<30	<0,010	0,13
	18	8,1	21030	621	0,5	158	28	0,056	118	0,040	<0,010		9	7,1	721	4,3	<0,10	<5,0	<1,0	<0,010	<30	<0,010	<0,050
03.2012	1	7,6	601	<1,0	<0,10	7,0	2,0	0,0020	10	<0,010	<0,010		10	7,2	667	3,8	<0,10	<5,0	<1,0	<0,010	37	<0,010	<0,050
	2	7,8	292	2,5	<0,10	13	2,0	0,0030	19	<0,010	<0,010		11	6,9	1650	4,9	<0,1	<5,0	3,0	<0,010	34	<0,010	<0,050
	3	7,6	698	3,7	<0,10	14	3,0	0,0050	16	<0,010	<0,010		12	6,8	5244	36	<0,1	<5,0	<1,0	<0,010	<30	<0,010	0,28
	4	7,6	410	3,7	<0,10	19	4,0	0,018	27	<0,010	<0,010		13	6,8	702	9,9	<0,1	<5,0	<1,0	<0,010	<30	<0,010	<0,050
	5	7,6	514	<1,0	<0,10	19	3,0	0,0070	18	<0,010	<0,010		14	6,7	5234	17	<0,1	<5,0	1,0	0,024	78	<0,010	0,12
	6	7,6	537	<1,0	<0,10	18	4,0	0,0070	24	<0,010	<0,010		15	7,0	4050	31	<0,1	<5,0	<1,0	<0,010	112	<0,010	<0,050
	7	7,7	539	7,5	<0,10	23	3,0	0,0080	15	<0,010	<0,010		16	6,7	1222	13	<0,1	<5,0	2,0	0,029	109	<0,010	0,23
	8	6,4	1389	12	<0,10	50	7,0	0,012	33	<0,010	<0,010		17	8,4	524	6,2	<0,1	<5,0	<1,0	<0,010	<30	<0,010	<0,050
	9	7,1	215	<1,0	<0,10	5,0	1,0	0,0030	8,0	<0,010	<0,010		18	7,4	12289	371	0,25	53	18	0,0590	365	<0,010	<0,050
	10	6,9	1056	11	<0,10	23	4,0	0,0080	33	<0,010	<0,010	09.2013	1	7,8	348	1,2	<0,10	<5,0	<0,40	<0,010	<30	<0,010	<0,050
	11	6,9	1721	9,9	<0,10	45	7,0	0,0070	19	<0,010	<0,010		2	brak próbki – zbyt niski poziom wody									
	12	6,8	5883	77	<0,10	85	15	0,017	44	0,020	<0,010		3	7,3	684	5,5	<0,10	<5,0	<0,40	<0,010	<30	<0,010	<0,050
	13	6,7	778	<1,0	<0,10	28	5,0	0,010	110	<0,010	<0,010		4	7,6	434	<1,0	<0,10	<5,0	<0,40	<0,010	<30	<0,010	<0,050
	14	6,6	3661	8,7	<0,10	68	12	0,016	22	<0,010	<0,010		5	7,9	578	3,0	<0,10	<5,0	<0,40	<0,010	<30	<0,010	<0,050
	15	7,0	4755	65	<0,10	63	12	0,014	23	<0,010	<0,010		6	7,7	590	1,2	<0,10	<5,0	<0,40	<0,010	37	<0,010	<0,050

Tabela 30. Ciąg dalszy.

06.2012	16	6,7	601	12	<0,10	30	6,0	0,0070	27	<0,010	<0,010	01.2014	7	7,1	716	3,7	<0,10	<5,0	<0,40	<0,010	<30	<0,010	<0,050
	17	8,9	577	<1,0	<0,10	13	3,0	0,0040	12	<0,010	<0,010		8	6,7	1445	8,5	<0,10	<5,0	<0,40	<0,010	<30	<0,010	<0,050
	18	7,5	13609	493	<0,10	154	28	0,0490	169	0,040	<0,010		9	7,1	660	6,1	<0,10	<5,0	<0,40	<0,010	<30	<0,010	<0,050
	1	7,5	302	1,2	<0,10	26	3,0	0,0060	8,0	<0,010	<0,010		10	7,0	816	3,0	<0,10	<5,0	<0,40	<0,010	52	<0,010	<0,050
	2	7,7	364	2,5	<0,10	17	3,0	0,0040	43	<0,010	<0,010		11	7,4	1639	6,7	0,62	<5,0	<0,40	<0,010	77	<0,010	<0,050
	3	7,2	747	8,7	<0,10	17	4,0	0,0090	11	<0,010	<0,010		12	6,8	6502	55	<0,10	<5,0	<0,40	<0,010	150	<0,010	<0,050
	4	7,2	387	<1,0	<0,10	34	4,0	0,0080	46	<0,010	<0,010		13	7,0	937	<1,0	<0,10	<5,0	<0,40	<0,010	190	<0,010	<0,050
	5	7,4	510	<1,0	<0,10	34	4,0	0,0060	16	<0,010	<0,010		14	7,4	3822	15	<0,10	<5,0	<0,40	<0,010	33	<0,010	<0,050
	6	7,4	530	<1,0	<0,10	34	5,0	0,0080	42	<0,010	<0,010		15	7,0	2800	17	<0,10	<5,0	0,50	<0,010	40	<0,010	<0,050
	7	9,0	385	3,6	<0,10	26	2,0	0,0060	19	<0,010	<0,010		16	7,7	1893	11	<0,10	<5,0	0,60	<0,010	117	<0,010	<0,050
	8	6,7	806	7,4	<0,10	43	5,0	0,014	21	<0,010	<0,010		17	7,2	974	6,1	<0,10	<5,0	<0,40	<0,010	70	<0,010	<0,050
	9	7,2	220	1,9	<0,10	9,0	2,0	0,0060	27	<0,010	<0,010		18	7,7	30280	304	0,62	13	7,0	0,029	129	<0,010	0,30
	10	7,2	482	13	<0,10	34	4,0	0,0080	24	<0,010	<0,010		1	7,4	353	1,8	<0,030	<5,0	<0,40	<0,010	<30	<0,010	<0,050
	11	6,8	1244	6,2	<0,10	68	4,0	0,010	22	<0,010	<0,010		2	7,5	284	<1,0	<0,030	<5,0	<0,40	<0,010	<30	<0,010	<0,050
	12	6,8	5530	59	<0,10	94	10	0,0060	35	<0,010	<0,010		3	6,9	978	3,7	<0,030	<5,0	<0,40	<0,010	<30	0,015	<0,050
	13	6,7	770	<1,0	<0,10	43	6,0	0,013	130	<0,010	<0,010		4	7,1	404	<1,0	<0,030	<5,0	<0,40	<0,010	<30	<0,010	<0,050
	14	6,7	3233	4,8	<0,10	85	4,0	0,018	49	0,01	<0,010		5	7,0	590	4,2	<0,030	<5,0	<0,40	<0,010	<30	<0,010	<0,050
	08.2012	15	7,1	4295	28	<0,10	60	4,0	0,013	20	<0,010		<0,010	6	7,6	531	<1,0	<0,030	<5,0	<0,40	<0,010	<30	<0,010
16		6,7	1335	6,8	<0,10	60	4,0	0,015	28	<0,010	<0,010	7	7,7	684	3,1	<0,030	<5,0	<0,40	<0,010	<30	<0,010	<0,050	
17		7,4	582	9,2	<0,10	26	3,0	0,0060	12	<0,010	<0,010	8	6,5	1380	11	<0,030	<5,0	<0,40	<0,010	60	<0,010	<0,050	
18		7,5	24382	526	0,64	148	23	0,070	230	0,020	<0,010	9	7,5	324	3,7	<0,030	<5,0	<0,40	<0,010	<30	<0,010	<0,050	
1		7,6	285	1,2	<0,10	9,0	2,0	0,0030	9,0	<0,010	<0,010	10	7,1	769	1,8	<0,030	<5,0	<0,40	<0,010	<30	<0,010	<0,050	
2		7,4	285	3,7	<0,10	9,0	2,0	0,0050	26	<0,010	<0,010	11	7,2	1716	9,2	<0,030	<5,0	<0,40	<0,010	<30	0,010	<0,050	
3		6,9	723	2,5	<0,10	12	2,0	0,0060	14	<0,010	<0,010	12	6,5	5633	25	<0,030	<5,0	<0,40	<0,010	72	<0,010	<0,050	
4		7,5	178	<1,0	<0,10	15	3,0	0,015	22	<0,010	<0,010	13	6,9	1250	1,2	<0,030	<5,0	<0,40	<0,010	166	<0,010	<0,050	
5		7,4	487	<1,0	<0,10	28	4,0	0,011	30	<0,010	<0,010	14	6,5	3578	13	<0,030	<5,0	<0,40	0,016	<30	<0,010	<0,050	
6		7,4	516	1,2	<0,10	26	4,0	0,0090	35	<0,010	<0,010	15	7,0	3420	23	<0,030	<5,0	<0,40	<0,010	<30	<0,010	<0,050	
7		7,2	579	6,8	<0,10	26	2,0	0,0050	15	<0,010	<0,010	16	6,6	1512	4,9	<0,030	<5,0	<0,40	<0,010	<30	<0,010	<0,050	
8		6,5	866	11	<0,10	36	4,0	0,011	18	<0,010	<0,010	17	6,9	2637	11	<0,030	<5,0	<0,40	<0,010	<30	0,0120	<0,050	
9		7,3	250	3,1	<0,10	8,0	1,0	0,0060	22	<0,010	<0,010	18	7,5	18041	245	0,52	19	9,0	0,0580	281	0,010	0,10	
10		6,9	730	13	<0,10	28	3,0	0,0090	18	<0,010	<0,010	1	6,9	296	1,9	<0,030	<5,0	<0,40	<0,010	<30	<0,010	<0,050	
11		6,6	1244	9,3	<0,10	56	4,0	0,011	18	<0,010	<0,010	2	7,0	318	2,5	<0,030	<5,0	<0,40	<0,010	<30	<0,010	<0,050	
12		6,6	5537	46	<0,10	74	6,0	0,0080	33	0,010	<0,010	3	6,8	747	2,5	<0,030	<5,0	<0,40	<0,010	<30	<0,010	<0,050	
13		6,8	829	<1,0	<0,10	36	5,0	0,010	89	<0,010	<0,010	4	6,8	423	4,3	<0,030	<5,0	<0,40	<0,010	<30	<0,010	<0,050	
14		6,4	3600	3,7	<0,10	77	4,0	0,015	38	0,010	<0,010	5	7,2	524	2,5	<0,030	<5,0	<0,40	<0,010	<30	<0,010	<0,050	
12.2012	15	7,0	3629	33	<0,10	54	4,0	0,010	18	<0,010	<0,010	6	7,1	559	1,2	<0,030	<5,0	<0,40	<0,010	<30	<0,010	<0,050	
	16	6,7	1322	11	<0,10	54	4,0	0,011	24	<0,010	<0,010	7	6,9	578	3,1	<0,030	<5,0	<0,40	<0,010	<30	<0,010	<0,050	
	17	7,7	591	<1,0	<0,10	26	2,0	0,0070	10	<0,010	<0,010	8	6,5	1208	12	<0,030	<5,0	<0,40	<0,010	<30	<0,010	<0,050	
	18	brak próbki – zbyt niski poziom wody											9	7,3	252	2,5	<0,030	<5,0	<0,40	<0,010	<30	<0,010	<0,050
	1	7,6	323	<1,0	<0,10	9,0	1,0	0,0020	4,0	<0,010	<0,010	10	6,7	854	1,2	<0,030	<5,0	<0,40	0,011	<30	<0,010	<0,050	
	2	7,2	286	2,5	<0,10	9,0	2,0	0,0030	12	<0,010	<0,010	11	6,5	1587	16	<0,030	<5,0	<0,40	<0,010	<30	<0,010	<0,050	
	3	7,1	798	8,7	<0,10	9,0	2,0	0,0040	13	<0,010	<0,010	12	6,5	5762	59	<0,030	<5,0	<0,40	<0,010	<30	<0,010	<0,050	
	4	7,4	392	<1,0	<0,10	24	4,0	0,0030	20	<0,010	<0,010	13	6,3	1129	4,3	<0,030	<5,0	<0,40	<0,010	62	<0,010	<0,050	
	5	7,4	488	<1,0	<0,10	14	3,0	0,0030	6,0	<0,010	<0,010	14	6,3	4113	14	<0,030	<5,0	<0,40	<0,010	<30	<0,010	<0,050	

Tabela 30. Ciąg dalszy.

	6	7,4	536	<1,0	<0,10	9,0	2,0	0,0020	18	<0,010	<0,010		15	6,9	3607	15	<0,030	<5,0	<0,40	0,013	<30	<0,010	<0,050
	7	7,6	582	4,4	<0,10	24	4,0	0,0050	13	<0,010	<0,010		16	6,9	1953	4,9	<0,030	<5,0	<0,40	<0,010	<30	<0,010	<0,050
	8	6,3	1275	11	<0,10	36	5,0	0,0060	16	<0,010	<0,010		17	6,8	2191	12	<0,030	<5,0	<0,40	<0,010	<30	<0,010	<0,050
	9	7,4	231	1,20	<0,10	9,0	2,0	0,0020	8,0	<0,010	<0,010		18	7,6	21102	156	0,61	19	<0,40	0,025	112	<0,010	0,10

Tabela 31. Wartości graniczne elementów fizykochemicznych stanu wód podziemnych.

Parametr	Jednostka	Wartości graniczne w klasach jakości I-V					Parametr	Jednostka	Wartości graniczne w klasach jakości I-V				
		I	II	III	IV	V			I	II	III	IV	V
Odczyn	pH	6,5-9,5				<6,5 lub >9,5	Potas	mg/l	10 ¹	10 ¹	15	20	>20
PEW (20 °C)	μS/cm	700	2500	2500	3000	>3000	Wapń	mg/l	50	100	200	300	>300
OWO	mgC/l	5	10 ¹	10 ¹	20	>20	Mangan	mg/l	0,05	0,4	1 ¹	1 ¹	>1
WWA	mg/l	0,0001	0,0002	0,0003	0,0005	>0,0005	Żelazo	mg/l	0,2	1	5	10	>10
Ołów	mg/l	0,01	0,025	0,1 ¹	0,1 ¹	>0,1	Nikiel	mg/l	0,005	0,01	0,02	0,1	>0,1
Kadm	mg/l	0,001	0,003	0,005	0,01	>0,01	Chlorki	mg/l	60	150	250	500	>500
Miedź	mg/l	0,01	0,05	0,2	0,5	>0,5	Siarczany	mg/l	60	250 ¹	250 ¹	500	>500
Cynk	mg/l	0,05	0,5	1	2	>2	Indeks fenolowy (fenole lotne)	mg/l	0,001	0,005	0,01	0,05	>0,05
Chrom	mg/l	0,01	0,05 ¹	0,05 ¹	0,1	>0,1	Wodorowęglany	mg/l	200	350	500	800	>800
Rtęć	mg/l	0,001	0,001 ¹	0,001 ¹	0,005	>0,005	Jon amonowy	mg/l	0,5	1	1,5	3	>3
Sód	mg/l	60	200 ¹	200 ¹	300	>300	Azotyny	mg/l	0,03	0,15	0,5	1	>1
Magnez	mg/l	30	50	100	150	>150	Azotany	mg/l	10	25	50	100	>100

¹Brak dostatecznych podstaw do zróżnicowania wartości granicznych w niektórych klasach jakości. Przy klasyfikacji do oceny przyjmuje się klasę o najwyższej jakości spośród klas posiadających tę samą wartość graniczną.

Tabela 32. Wartości liczbowe pozostałych parametrów analizy fizyko-chemicznej próbek wód podziemnych.

Data pobrania próbki	Numer próbki	Zasadowość [mval/l]	Twardość ogólna [mg/l]	Zawiesina ogólna [mg/l]	Mętność [mg/l]	Barwa [mg Pt/l]	Zapach TON	Utlenialność [mg O ₂ /l]	ChZT Cr [mg/l]	BZT ₅ [mg/l]	Chlorki [mg/l]	Siarczki [mg/l]	Siarczany [mg/l]	Azot azotanowy [mg/l]	Azot azotynowy [mg/dl]	Azot amonowy [mg/dl]	Azot ogólny [mg/l]	Fenole [µg/l]	Ekstrakt eterowy [mg/l]	Sucha pozostałość [mg/l]	Substancje rozpuszczone [mg/l]	Wodorowęglany [mg/l]	Amon [mg/l]	Azotyny [mg/l]	Azotany [mg/l]
03.2012	1	6,6	167	63	41	29	z0	2,7	<30	<3,0	7,6	4,2	2,2	1,3	<0,1	<0,050	0,78	<2,0	1,9	420	320	403	<0,050	<0,10	1,3
	2	-	155	-	-	-	-	0,90	-	-	5,4	-	15	-	-	-	-	6,0	-	-	-	195	<0,050	<0,10	2,1
	3	0,60	175	68	17	32	z0	6,4	<30	<3,0	222	<1,0	5,3	4,6	0,67	0,73	2,2	<2,0	0,90	490	400	37	0,73	0,67	4,6
	4	6,4	221	<2,0	<1,0	18	z0	0,70	<30	<3,0	4,4	3,4	22	1,7	<0,10	<0,050	0,98	<2,0	0,70	280	240	390	<0,050	<0,10	1,7
	5	5,2	287	14	7,6	2,0	z0	0,60	<30	<3,0	11	5,1	39	7,1	<0,10	<0,050	2,2	<2,0	1,1	360	320	317	<0,050	<0,10	7,1
	6	4,6	295	<2,0	<1,0	<1,0	z0	0,60	<30	<3,0	19	3,4	58	18	<0,10	<0,050	5,5	<2,0	1,1	310	300	280	<0,050	<0,10	18
	7	4,2	286	21	31	76	z0	8,7	<30	7,0	15	1,7	91	5,2	<0,10	0,18	2,1	3,0	4,8	430	400	256	0,18	<0,10	5,2
	8	8,9	636	39	25	53	z0	21	73	26	2,0	3,4	272	6,1	<0,10	0,76	3,7	<2,0	3,8	1002	940	543	0,76	<0,10	6,1
	9	1,7	90	42	10	34	z0	2,0	<30	<3,0	17	3,4	<2,0	1,0	<0,10	0,18	1,1	2,0	10	170	120	104	0,080	<0,10	1,0
	10	6,4	362	4,0	35	34	z0	8,3	<30	<3,0	62	3,4	161	24	<0,10	0,47	9,5	4,0	2,8	780	760	390	0,47	<0,10	24
	11	14	646	422	87	23	z0	4,8	<30	<3,0	130	<1,0	95	103	2,7	0,50	32	7,0	1,9	1500	1040	866	0,50	2,7	103
	12	38	1928	206	202	82	z4S	98	407	132	1190	3,4	44	<1,0	<0,10	111	99	57	2,8	4020	3800	2294	111	<0,10	<1,0
	13	6,4	411	13	<1,0	3,0	z0	1,9	<30	<3,0	64	3,4	39	12	1,3	<0,050	4,1	<2,0	0,80	500	480	390	<0,050	1,3	12
	14	12	1315	11	31	37	z1S	14	73	21	1024	4,2	75	<1,0	<0,10	7,2	7,3	2,0	0,50	2290	2260	732	7,2	<0,10	<1,0
	15	32	1007	268	290	93	z3S	78	261	64	433	5,1	137	<1,0	<0,10	186	204	16	5,2	2720	2440	1952	186	<0,10	<1,0
	16	12	661	93	35	23	z1s	11	32	8,0	52	4,2	52	3,2	8,9	0,86	5,2	<2,0	4,3	860	740	732	0,86	8,9	3,2
	17	0,80	199	53	12	17	z5s	8,7	174	63	33	<1,0	223	<1,0	0,52	6,0	5,4	6,0	3,6	500	440	49	6,0	0,52	<1,0
	18	30	537	1919	2102	żółto-brązowa	z5s	613	>700	968	3824	8,5	99	<1,0	<0,10	2782	2352	187	9,8	10180	9160	1830	2782	<0,10	<1,0
08.2012	1	3,7	165	18	15	28	z0	2,7	<30	<3,0	6,9	<1,0	<2,0	0,30	<0,030	<0,040	4,8	<2,0	1,2	240	195	226	<0,050	<0,10	1,4
	2	-	158	139	125	24	z0	5,4	<30	-	4,7	-	15	0,60	<0,030	0,15	3,2	<2,0	-	304	165	165	<0,050	<0,10	2,6
	3	1,0	215	72	14	31	z0	11	38	10	213	<1,0	8,2	1,9	0,12	0,66	7,5	<2,0	0,70	495	410	61	0,85	0,39	8,4
	4	4,1	217	<2,0	2,0	7,0	z0	1,0	<30	<3,0	4,3	2,6	21	0,30	<0,030	<0,040	4,9	<2,0	0,60	320	240	250	<0,050	<0,10	1,5
	5	4,7	283	11	2,5	3,0	z0	0,70	<30	<3,0	18	4,2	57	3,7	<0,030	<0,040	5,9	<2,0	<0,50	420	330	287	<0,050	<0,10	16
	6	5,0	303	11	8,2	12	z0	0,60	<30	<3,0	21	3,4	50	3,2	<0,030	<0,040	4,9	<2,0	0,60	420	365	305	<0,050	<0,10	14
	7	5,1	319	41	27	31	z0	8,2	38	8,0	16	1,7	89	0,60	0,35	0,11	5,9	2,0	1,0	530	400	311	0,14	1,2	2,8

Tabela 32. Ciąg dalszy.

02.2013	8	7,2	539	5,0	9,7	36	z0	16	47	11	29	1,7	244	2,4	<0,030	0,38	6,3	4,0	1,2	820	700	439	0,50	<0,10	11
	9	2,8	107	16	19	78	z0	2,1	<30	<3,0	17	3,4	2,1	<0,23	<0,030	<0,040	0,50	6,0	0,70	200	120	174	0,12	<0,10	<1,0
	10	2,6	319	7,0	6,4	18	z0	3,8	<30	<3,0	103	2,6	99	11	<0,030	0,22	15	4,0	0,50	650	500	159	0,28	<0,10	49
	11	6,5	648	52	27	29	z0	2,7	<30	<3,0	130	<1,0	105	17	2,7	<0,040	25	18	0,80	1040	780	397	<0,050	8,7	76
	12	39	2015	124	270	144	z5s	94	406	146	1244	2,6	40	8,4	<0,030	93	108	36	1,2	4560	3950	2403	120	<0,10	37
	13	6,2	434	30	5,0	22	z0	0,70	<30	5,0	89	3,4	36	2,3	<0,030	0,11	3,7	3,0	0,90	540	476	378	0,14	<0,10	10
	14	13	1446	17	5,8	36	z1S	14	76	18	948	4,2	67	<0,23	<0,030	2,1	6,5	2,0	<0,50	3000	2100	781	2,7	<0,10	<1,0
	15	34	868	152	240	79	235	53	151	44	262	4,2	61	<0,23	<0,030	259	333	5,0	0,60	3400	2200	2056	334	<0,10	<1,0
	16	15	728	983	43	29	z0	9,3	38	10	66	3,4	56	0,40	2,6	0,61	7,1	24	0,80	1800	920	933	0,79	8,4	2,0
	17	3,8	191	30	34	27	z5s	12	146	60	22	<1,0	65	4,1	<0,030	4,8	11	638	0,50	560	340	232	6,2	<0,10	18
	18	brak próbki– zbyt niski poziom wody																							
	1	7,0	313	89	21	18	z0	4,0	<30	5,0	17	<1,0	56	3,6	<0,030	0,16	2,7	<2,0	1,1	580	480	427	0,21	<0,10	16
	2	2,8	159	19	5,7	14	z0	0,80	<30	7,1	8,6	<1,0	8,5	0,90	<0,030	0,064	1,0	<2,0	1,4	480	440	171	0,082	<0,10	4,0
	3	1,0	275	106	30	22	z0	13	36	10	244	<1,0	4,5	0,70	0,058	1,4	8,8	3,0	7,2	700	580	61	1,8	0,19	3,1
	4	2,9	159	26	7,5	7,0	z0	1,0	<30	<3,0	7,0	<1,0	15	0,80	<0,030	0,050	1,3	<2,0	0,60	260	190	177	0,064	<0,10	3,6
	5	4,5	288	15	8,2	6,0	z0	0,80	<30	<3,0	18	<1,0	61	3,4	<0,030	<0,040	4,9	<2,0	0,60	420	390	275	<0,050	<0,10	15
	6	4,2	287	12	6,4	6,0	z0	0,8	<30	<3,0	18	<1,0	61	3,4	<0,030	<0,040	5,3	<2,0	1,6	400	360	256	<0,050	<0,10	15
	7	4,6	358	135	30	26	z0	7,1	<30	<3,0	15	1,7	107	0,40	0,045	0,38	3,1	3,0	0,90	560	410	281	0,49	0,10	1,6
	8	8,2	766	29	23	31	z0	19	49	12	25	<1,0	434	1,2	0,19	0,80	2,5	<2,0	0,70	1100	980	500	1,0	0,62	5,1
9	4,8	344	139	27	29	z0	11	31	4,0	15	<1,0	108	0,30	0,050	0,30	4,6	2,0	1,0	660	520	293	0,39	0,15	1,5	
10	6,9	313	160	18	19	z0	4,2	<30	<3,0	18	<1,0	58	3,4	<0,030	0,16	2,1	<2,0	<0,50	720	540	421	0,20	<0,10	15	
11	11	836	298	22	20	z0	8,5	<30	<3,0	125	1,7	104	15	0,63	1,5	23	<2,0	2,3	1440	1100	683	1,9	2,1	64	
12	37	1920	166	38	61	z4s	99	428	110	1383	1,7	29	<0,23	<0,030	79	134	22	1,1	4640	4160	2281	102	<0,10	<1,0	
13	8,7	776	34	18	37	z0	21	49	10	35	1,7	393	2,1	0,18	1,1	4,2	3,0	2,0	540	480	531	1,4	0,60	9,5	
14	18	1552	59	18	24	z0	21	95	24	1036	1,7	67	<0,23	<0,030	3,8	12	2,0	0,60	3100	2800	1086	4,5	<0,10	<1,0	
15	26	895	174	31	55	z2s	85	266	86	400	3,4	77	<0,23	<0,030	220	313	7,0	0,90	2600	2420	1604	283	<0,10	<1,0	
16	17	1234	54	21	24	z0	21	95	19	956	<1,0	79	6,7	<0,030	4,0	15	<2,0	4,6	1190	1100	1037	4,0	<0,10	30	
17	0,50	211	66	17	21	z5s	9,2	85	74	73	<1,0	243	<0,23	<0,030	3,9	9,5	601	2,6	540	460	31	5,0	<0,10	<1,0	
18	98	378	2805	208	brązowa	z5s	478	>700	170	2056	5,1	75	<0,23	<0,030	1232	1425	608	27	11900	9000	6002	1587	<0,10	<1,0	
09.2013	1	3,5	171	106	13	9,0	z0	3,3	<30	<3,0	8,8	<1,0	7,1	0,40	<0,030	0,042	0,80	<2,0	<0,50	390	240	214	0,054	<0,10	1,9
	2	brak próbki– zbyt niski poziom wody																							
	3	1,4	268	114	22	12	z0	5,6	<30	<3,0	248	<1,0	6,2	0,90	0,033	0,27	2,4	<2,0	<0,50	670	550	85	0,35	0,11	3,8
	4	4,2	230	2,0	4,3	5,0	z0	1,0	<30	<3,0	5,1	<1,0	25	0,60	<0,030	<0,040	1,1	<2,0	0,90	390	325	256	<0,050	<0,10	2,5

Tabela 32. Ciąg dalszy.

01.2014	5	4,8	286	62	11	9,0	z0	1,0	<30	<3,0	15	<1,0	46	2,2	<0,030	<0,040	0,53	<2,0	0,50	502	440	293	<0,050	<0,10	9,6
	6	4,9	314	54	9,2	8,0	z0	1,0	<30	<3,0	19	<1,0	59	3,3	<0,030	0,052	1,4	<2,0	<0,50	480	400	299	0,67	<0,10	14
	7	4,4	347	26	14	15	z0	6,7	<30	<3,0	17	<1,0	142	1,4	0,061	0,070	1,1	<2,0	1,1	640	560	268	0,90	0,20	6,3
	8	9,3	479	16	15	36	z0	7,3	<30	<3,0	33	<1,0	352	2,7	<0,030	0,47	5,6	<2,0	0,60	1280	1040	567	0,61	<0,10	12
	9	4,8	367	22	19	27	z0	7,8	<30	<3,0	16	<1,0	114	1,1	<0,030	0,17	3,2	2,0	0,50	640	560	293	0,22	<0,10	4,7
	10	6,5	395	22	8,5	8,0	z0	4,3	<30	<3,0	20	<1,0	97,4	10	<0,030	0,080	1,4	<2,0	<0,50	560	500	397	0,10	<0,10	46
	11	12	883	482	20	17	z0	5,9	<30	<3,0	169	<1,0	128	11	0,17	1,6	5,4	<2,0	<0,50	1760	1240	732	2,1	0,57	49
	12	37	2025	168	42	53	z4s	131	384	115	1247	<1,0	48	<0,23	0,67	50	71	14	5,4	4320	4100	2263	64	2,2	<1,0
	13	7,2	464	44	5,2	5,0	z0	1,2	<30	<3,0	98	<1,0	42	4,1	<0,030	0,048	3,5	<2,0	<0,50	880	800	439	0,062	<0,10	18
	14	15	1370	20	8,5	18	z2s	20	68	20	915	<1,0	74	4,3	4,0	1,5	8,0	2,0	1,0	2960	2160	915	1,9	13	19
	15	21	993	26	11	48	z2s	29	102	39	400	2,6	165	13	23	58	102	3,0	<0,50	2460	2380	1281	74	75	59
	16	16	804	1222	17	12	z0	5,8	<30	<3,0	155	<1,0	73	4,0	<0,030	0,84	5,6	<2,0	1,9	2460	1240	988	0,84	<0,10	18
	17	0,50	318	87	17	6,0	z2s	7,5	<30	<3,0	189	<1,0	272	0,90	<0,030	0,49	4,7	593	1,3	855	760	31	0,64	<0,10	4,1
	18	208	615	1670	298	brązowa	z5s	475	1906	602	5736	4,3	54	8,5	<0,030	2105	3520	552	23	26000	28600	12688	2711	<0,10	37
01.2014	1	4,2	196	49	2,5	24	z0	3,3	<30	<3,0	8,2	4,3	3,3	0,30	0,036	0,12	2,1	2,0	1,3	430	360	256	0,15	0,12	1,5
	2	2,6	143	16	1,7	6,0	z0	1,0	<30	<3,0	5,4	<1,0	13	0,90	<0,030	0,070	1,8	<2,0	0,90	320	290	159	0,090	<0,10	3,9
	3	7,1	393	139	4,3	35	z1s	15	53	16	129	3,4	3,2	0,50	<0,030	0,87	2,9	<2,0	1,5	950	700	433	1,1	<0,10	2,2
	4	4,0	226	<2,0	<1,0	12	z0	1,0	<30	<3,0	6,2	<1,0	23	0,70	<0,030	<0,040	1,9	<2,0	2,0	350	340	244	<0,050	<0,10	3,0
	5	2,6	175	<2,0	<1,0	9,0	z0	1,0	<30	<3,0	11	<1,0	14	1,4	<0,030	<0,040	3,3	<2,0	2,0	600	550	159	<0,050	<0,10	6,3
	6	5,0	322	<2,0	1,1	12	z0	1,0	<30	<3,0	18	<1,0	56	2,5	<0,030	<0,040	4,5	<2,0	2,1	600	550	305	<0,050	<0,10	11
	7	4,6	339	78	1,4	37	z1r	8,6	<30	<3,0	17	<1,0	126	1,5	0,067	0,72	6,9	2,0	1,0	800	750	281	0,93	0,22	6,8
	8	9,4	1002	42	9,8	76	z0	25	71	24	36	3,4	353	2,3	0,21	1,8	10	4,0	1,5	1600	1250	573	2,4	0,70	10
	9	2,8	163	2,0	<1,0	27	z0	2,0	<30	<3,0	21	<1,0	6,4	0,40	<0,030	0,28	2,5	3,0	1,6	400	350	171	0,36	<0,10	1,7
	10	5,6	342	83	1,1	21	z0	3,2	<30	<3,0	20	6,8	85	7,7	0,094	0,20	8,5	2,0	0,50	750	600	342	0,26	0,31	34
	11	13	913	592	3,0	24	z1s	16	51	19	185	<1,0	133	8,7	0,71	2,1	13	7,0	<0,50	1900	1300	781	2,6	2,3	39
	12	42	1985	190	23	172	z4s	104	441	150	1216	<1,0	104	13	<0,030	55	102	36	1,4	4450	4100	2586	70	<0,10	59
	13	6,2	526	37	18	5,3	z0	2,7	<30	<3,0	124	<1,0	52	4,5	<0,030	<0,040	7,7	6,0	6,2	1000	950	378	<0,050	<0,10	20
	14	18	1449	8	18	39	z2s	20	106	30	999	6,0	70	<0,23	<0,030	3,2	7,1	5,0	1,6	3500	3300	1098	4,1	<0,10	<1,0
	15	23	1241	121	3,7	152	z1s	45	176	55	312	2,6	168	5,3	0,32	32	54	8,0	3,7	2500	2350	1427	32	1,1	23
	16	12	794	879	26	71	z2s	10	40	11	246	<1,0	67	2,3	<0,030	1,8	6,1	4,0	0,80	2500	1600	708	2,3	<0,10	10
	17	10	843	250	21	74	z2s	24	93	29	585	4,3	56	4,2	<0,030	1,0	9,1	13	0,90	2550	2150	634	1,3	<0,10	19
	18	110	417	219	31	brązowo- żółta	z4s	697	2273	729	3548	6,8	112	<0,23	<0,030	162	1957	79	8,8	17300	16000	6710	2166	<0,10	<1,0

6.2.4. Ocena toksyczności próbek wód podziemnych

Wyniki badań toksyczności próbek wód podziemnych przedstawiono w Tabeli 33. Na podstawie klasyfikacji przedstawionej w Tabeli 26 próbki wód podziemnych przypisano do odpowiedniej klasy toksyczności.

Na podstawie uzyskanych wyników można zauważyć znaczną różnicę toksyczności próbek pobranych na dopływie wód do składowiska (próbki 1-6) a próbek pobranych na odpływie wód do składowiska (próbki 7-18). Żadna próbka pobranych na dopływie wód do składowiska nie cechowała się bardzo wysokim poziomem toksyczności ostrej (efekt toksyczny powyżej 76%), a wysokim poziomem toksyczności ostrej charakteryzowała się tylko jedna próbka, pobrana 02.2013 r. w punkcie nr 1.

W kwietniu 2014 roku 4 próbki pobrane na dopływie wód do składowiska odpadów (próbki pobrane w punktach nr 1, 2, 3 oraz 5) charakteryzowały się toksycznością ostrą (efekt toksyczny w wysokości 26-50%). W przypadku próbek pobranych na odpływie wód ze składowiska, 10 próbek (poza próbkami pobranymi w punktach 10 i 11) charakteryzowała się wysokim poziomem toksyczności ostrej w przynajmniej jednym okresie pobierania próbek.

Próbki pobrane w punktach nr 12, 15 i 18 w każdym okresie cechowały się bardzo wysokim poziomem toksyczności ostrej.

6.2.5. Ocena jakości wód

Na podstawie uzyskanych danych podjęto próbę przeprowadzenia klasyfikacji badanych próbek wód powierzchniowych i podziemnych w oparciu o pięciostopniową klasyfikację poziomu toksyczności ostrej, zaproponowaną przez Persoone'a i wsp. [413]. Klasyfikacji dokonuje się na podstawie procentowej wartości obserwowanego efektu (PE), oszacowanej podczas testu przeprowadzonego na nierozcieńczonej próbce. W Tabeli 34 zestawiono informacje, które stanowią podstawę tej klasyfikacji.

Tabela 33. Wyniki pomiarów [%] toksyczności próbek wód podziemnych wobec organizmów wskaźnikowych *Thamnocephalus platyurus*, *Vibrio fischeri* i *Sorghum saccharatum*.

Data pobrania próbki	Próbka	Test Thamnotoxkit F TM	Test Microtox®	Test Phytotoxkit F TM		Data pobrania próbki	Próbka	Test Thamnotoxkit F TM	Test Microtox®	Test Phytotoxkit F TM	
		Śmiertelność organizmów	Zahamowanie bioluminescencji	Średnie zahamowanie kiełkowania nasion	Średnie zahamowanie wzrostu korzenia			Śmiertelność organizmów	Zahamowanie bioluminescencji	Średnie zahamowanie kiełkowania nasion	Średnie zahamowanie wzrostu korzenia
12.2011	1	0	-4,3	-7,4	17	12.2012	10	3,3	-4,4	-11	-8,8
	2	3,5	-3,8	0	5,4		11	3,3	-15	-3,7	-7,8
	3	17	-3,4	-7,4	7,3		12	90	27	-11	70
	4	9,1	-4,7	-3,7	20		13	3,3	-3,1	15	-24
	5	10	1,2	-7,4	31		14	37	-1,8	-11	1,3
	6	3,3	0,73	3,7	19		15	100	41	30	81
	7	10	9,0	15	-11		16	3,3	13	7,4	-16
	8	9,7	0,76	7,4	6,8		17	10	75	0	-53
	9	3,3	-3,8	0	12		18	100	79	100	100
	10	16	9,1	0	20	02.2013	1	57	13	-3,6	28
	11	20	1,2	7,4	10		2	33	15	-7,1	20
	12	100	49	3,7	74		3	20	16	-3,6	6,3
	13	10	5,8	-7,4	26		4	10	15	-3,6	9,5
	14	28	-14	0	30		5	37	16	-7,1	16
	15	100	87	-3,7	90		6	Brak próbki			
	16	3,3	-5,8	-7,4	20		7	Brak próbki			
	17	60	90	0	7,0		8	90	17	0	20
	18	100	88	100	100		9	Brak próbki			
03.2012	1	10	33	14	20		10	43	17	-7,1	32
	2	20	-54	6,9	15		11	47	7,0	-3,6	33
	3	10	4,9	3,5	17		12	97	11	3,6	84
	4	10	0,56	0	25		13	50	7,1	-7,1	25
	5	33	-9,7	10	27		14	87	9,6	-3,6	36
	6	19	14	17	13		15	100	21	-7,1	94
	7	10	-17	6,9	21		16	73	9,8	-3,6	29

Tabela 33. Ciąg dalszy.

	8	100	-58	3,5	14	09.2013	17	27	73	-7,1	8,1
	9	10	5,8	14	12		18	100	82	100	100
	10	10	-4,1	6,9	4,9		1	0	-11	-3,4	23
	11	84	-10	0	33		2	Brak próbki			
	12	100	39	10	87		3	10	-2,1	-3,4	24
	13	23	-24	0	10		4	30	-13	-3,4	25
	14	67	-5,7	24	36		5	6,7	-18	3,5	17
	15	100	21	14	88		6	30	-20	-3,4	21
	16	13	-2,9	3,5	30		7	0	-22	0	18
	17	17	95	17	20		8	0	-10	0	36
06.2012	18	100	89	100	100	01.2014	9	0	-20	-3,4	28
	1	13	18	-13	23		10	0	-22	0	26
	2	13	3,7	-8,4	20		11	57	-21	-3,4	35
	3	6,7	4,0	-17	25		12	100	35	-3,4	85
	4	20	7,2	-7,7	-5,4		13	3,3	-27	3,5	33
	5	13	13	33	1,1		14	13	-21	0	43
	6	3,2	3,5	-13	4,7		15	100	-12	0	85
	7	85	23	-13	15		16	3,3	-28	3,5	30
	8	53	9,2	-17	1,6		17	3,3	54	-3,4	13
	9	17	19	-17	-3,4		18	100	94	100	100
	10	13	29	-8,4	39		1	0	0,94	-3,4	24
	11	10	5,0	0	40		2	0	-2,8	3,5	27
	12	100	13	-8,4	75		3	30	-8,6	0	42
	13	40	0,74	-8,4	8,4		4	3,3	-2,6	-3,4	8,1
	14	83	3,1	-17	26		5	10	-11	3,5	14
	15	100	17	21	89		6	0	-21	-3,4	24
	16	37	2,1	-8,4	23		7	0	-19	3,5	23
	17	6,7	76	-25	17		8	80	-39	3,5	27
	18	100	90	100	100		9	6,7	9,8	0	26
08.2012	1	20	-41	-8,0	-4,2		10	6,7	-1,3	3,5	20
	2	6,7	2,3	-16	3,0		11	29	-19	3,5	40
	3	10	11	0	8,4		12	100	24	3,5	81

Tabela 33. Ciąg dalszy.

	4	23	27	-12	-24	04.2014	13	10	-21	-6,8	8,5	
	5	17	0,39	-12	6,3		14	73	-23	-3,4	38	
	6	13	0,83	-8,0	7,2		15	100	-20	3,5	88	
	7	90	23	-16	19		16	20	-15	-3,4	34	
	8	43	-2,4	-12	-2,8		17	23	7,8	-3,4	26	
	9	33	21	-12	-2,6		18	100	88	100	100	
	10	30	15	-16	15		1	33	-8,9	3,3	20	
	11	30	-0,88	0	17		2	27	6,0	0	40	
	12	100	38	-16	57		3	30	-1,5	0	41	
	13	6,7	-2,7	-12	8,0		4	20	-5,1	0	12	
	14	53	-20	0	24		5	27	-9,9	3,3	21	
	15	100	2,2	0	96		6	20	-11	6,7	5,3	
	16	50	20	-4,1	3,1		7	40	-7,1	0	15	
	17	17	71	-4,1	-9,7		8	50	-35	0	21	
	18	Brak próbki					9	9,7	-5,3	3,3	17	
	12.2012	1	13	5,6	3,7		-30	10	43	-30	0,0	33
		2	6,7	10	11		-19	11	40	-21	0,0	28
		3	6,7	-3,1	-7,4		-27	12	100	41	3,3	88
4		6,7	1,2	3,7	-24	13	59	-6,4	0	31		
5		3,3	24	3,7	-41	14	45	3,5	0	36		
6		3,3	-10	0	-29	15	100	6,2	0	93		
7		3,3	26	-7,4	-37	16	27	-12	0	39		
8		17	-16	15	-11	17	37	1,6	0	33		
9		3,3	14	-7,4	-13	18	100	90	100	100		

Tabela 34. System klasyfikacji toksyczności ostrej dla wód naturalnych według Persoone'a [413].

Klasa	Wartość wskaźnika PE	Stopień zagrożenia
I	< 20 %; żaden z testów nie wykazał toksycznego efektu	brak ostrego zagrożenia
II	20 % ≤ PE < 50 %; efekt toksyczny wykazuje przynajmniej jeden test, ale poziom toksyczności wynosi poniżej 50%	nieznaczne ostre zagrożenie
III	50 % ≤ PE < 100 %; wskaźnik PE jest osiągnięty przynajmniej w jednym teście, ale poziom toksyczności wynosi poniżej 100%	ostre zagrożenie
IV	100 %; wskaźnik PE jest osiągnięty przynajmniej w jednym teście	wysokie ostre zagrożenie
V	100 %; wskaźnik PE jest osiągnięty we wszystkich testach	bardzo wysokie ostre zagrożenie

W Tabeli 35 przedstawiono informacje o zaliczeniu badanych próbek wody do odpowiednich klas toksyczności (zgodnie z proponowaną skalą toksyczności) oraz do klas jakości w oparciu o zmierzone wartości parametrów fizycznych i chemicznych tych próbek (zgodnie z klasyfikacją przedstawioną w Tabelach 28 i 31). Wody o najwyższej jakości klasyfikowane są jako I klasa, natomiast wody najgorszej jakości klasyfikowane są jako V klasa.

Tabela 35. Informacje na temat klasyfikacji toksykologicznej [413] oraz klasyfikacji na podstawie wartości parametrów fizyko-chemicznych. Kolorem pomarańczowym zaznaczono niższą klasę z dwóch klasyfikacji.

Data pobrania próbki	Próbka	THM ¹	MTX ²	PHX ³	Klasyfikacja toksykologiczna	Klasyfikacja na podstawie wartości parametrów fizyko-chemicznych
09.2011	W1	0 ⁴	2	0	III	I
	W2	0	0	1	II	II
12.2011	W1	0	0	0	I	I
	W2	0	0	0	I	I
	1	0	0	0	I	II
	2	0	0	0	I	II
	3	0	0	0	I	III
	4	0	0	1	II	III
	5	0	0	1	II	II
	6	0	0	0	I	III
	7	0	0	0	I	IV
	8	0	0	0	I	IV
	9	0	0	0	I	II
	10	0	0	1	II	III
	11	1	0	0	II	IV
	12	3	1	2	IV	V
	13	0	0	1	II	III
	14	1	0	1	II	V

Tabela 35. Ciąg dalszy.

	15	3	2	2	IV	V
	16	0	0	1	II	IV
	17	2	2	0	III	IV
	18	3	2	3	IV	V
03.2012	W1	0	0	0	I	I
	W2	1	0	0	II	I
	1	0	1	1	II	II
	2	1	0	0	II	II
	3	0	0	0	I	II
	4	0	0	1	II	III
	5	1	0	1	II	II
	6	0	0	0	I	III
	7	0	0	1	II	II
	8	3	0	0	IV	IV
	9	0	0	0	I	I
	10	0	0	0	I	IV
	11	2	0	1	III	IV
	12	3	1	2	IV	V
	13	1	0	0	II	III
	14	2	0	1	III	V
	15	3	1	2	IV	V
	16	0	0	1	II	IV
	17	0	2	1	III	II
	18	3	2	3	IV	V
06.2012	W1	3	0	1	IV	I
	W2	brak próbki				
	1	0	0	1	II	III
	2	0	0	1	II	II
	3	0	0	1	II	III
	4	1	0	0	II	III
	5	0	0	0	I	III
	6	0	0	0	I	III
	7	2	1	0	III	III
	8	2	0	0	III	III
	9	0	0	0	I	II
	10	0	1	1	II	IV
	11	0	0	1	II	III
	12	3	0	2	IV	V
	13	1	0	0	II	IV
	14	2	0	1	III	V
	15	3	0	2	IV	V
	16	1	0	1	II	III
	17	0	2	0	III	III
	18	3	2	3	IV	V
08.2012	W1	1	0	1	II	III
	W2	2	1	0	III	I
	1	1	0	0	II	II
	2	0	0	0	I	II
	3	0	0	0	I	II
	4	1	1	0	II	II
	5	0	0	0	I	III
	6	0	0	0	I	III
	7	2	1	0	III	III
	8	1	0	0	II	IV
	9	1	1	0	II	I
	10	1	0	0	II	IV

Tabela 35. Ciąg dalszy.

	11	1	0	0	II	III	
	12	3	1	2	IV	V	
	13	0	0	0	I	III	
	14	2	0	1	III	V	
	15	3	0	2	IV	V	
	16	2	1	0	III	IV	
	17	1	2	0	III	III	
	18	brak próbki					
12.2012	W1	0	0	0	I	I	
	W2	3	2	1	IV	III	
	1	0	0	0	I	I	
	2	0	0	0	I	II	
	3	0	0	0	I	II	
	4	0	0	0	I	III	
	5	0	1	0	II	II	
	6	0	0	0	I	II	
	7	0	1	0	II	III	
	8	0	0	0	I	IV	
	9	0	0	0	I	II	
	10	0	0	0	I	III	
	11	0	0	0	I	III	
	12	2	1	2	III	V	
	13	0	0	0	I	III	
	14	1	0	0	II	V	
	15	3	1	2	IV	V	
	16	0	0	0	I	III	
17	0	2	0	III	II		
18	3	2	3	IV	V		
02.2013	W1	0	0	0	I	I	
	W2	3	2	1	IV	III	
	1	2	0	1	III	I	
	2	1	0	1	II	I	
	3	1	0	0	II	II	
	4	0	0	0	I	I	
	5	1	0	0	II	IV	
	6	brak próbki do badań toksykologicznych					I
	7	brak próbki do badań toksykologicznych					I
	8	2	0	1	III	IV	
	9	brak próbki do badań toksykologicznych					II
	10	1	0	1	II	I	
	11	1	0	1	II	II	
	12	2	0	2	III	V	
	13	2	0	1	III	II	
	14	2	0	1	III	V	
	15	3	1	2	IV	V	
	16	2	0	1	III	IV	
17	1	2	0	III	II		
18	3	2	3	IV	V		
05.2013	W1	0	0	0	I	I	
	W2	1	0	0	II	II	
09.2013	W1	0	0	0	I	I	
	W2	0	0	1	II	I	
	1	0	0	1	II	I	
	2	brak próbki					
	3	0	0	1	II	II	
	4	1	0	1	II	I	

Tabela 35. Ciąg dalszy.

	5	0	0	0	I	I
	6	1	0	1	II	I
	7	0	0	0	I	II
	8	0	0	1	II	II
	9	0	0	1	II	II
	10	0	0	1	II	II
	11	2	0	1	III	V
	12	3	1	2	IV	V
	13	0	0	1	II	II
	14	0	0	1	II	V
	15	3	0	2	IV	IV
	16	0	0	1	II	IV
	17	0	2	0	III	II
	18	3	2	3	IV	V
01.2014	W1	0	0	1	II	I
	W2	0	0	1	II	II
	1	0	0	1	II	I
	2	0	0	1	II	I
	3	1	0	1	II	II
	4	0	0	0	I	I
	5	0	0	0	I	I
	6	0	0	1	II	I
	7	0	0	1	II	I
	8	2	0	1	III	IV
	9	0	0	1	II	I
	10	0	0	1	II	II
	11	1	0	1	II	II
	12	3	1	2	IV	V
	13	0	0	0	I	II
	14	2	0	1	III	V
	15	3	0	2	IV	V
	16	1	0	1	II	II
04.2014	W1	0	0	1	II	I
	W2	1	0	1	II	I
	1	1	0	1	II	I
	2	1	0	1	II	I
	3	1	0	1	II	II
	4	1	0	0	II	I
	5	1	0	1	II	I
	6	1	0	0	II	I
	7	1	0	0	II	I
	8	2	0	1	III	IV
	9	0	0	0	I	I
	10	1	0	1	II	I
	11	1	0	1	II	IV
	12	3	1	2	IV	V
	13	2	0	1	III	IV
	14	1	1	1	II	V
	15	3	0	2	IV	V
	16	1	0	1	II	II
	17	1	0	1	II	IV
	18	3	2	3	IV	V

¹THX – Thamnotoxkit FTM;

²MTX – Microtox®;

³PHX – Phytotoxkit FTM;

⁴Wynik*: ≤19,9% - 0

20 %-49,9% - 1

50%-99,9% - 2

100% - 3

*dla testu Microtox® - % efektu; dla testu Thamnotoxkit FTM - % śmiertelność, dla testu Phytotoxkit FTM - % zahamowanie wzrostu korzenia

W przypadku próbek wód powierzchniowych, próbki pobrane w punkcie W1 (poza próbką pobraną 08.2012 r.) charakteryzowały się I klasą jakości w oparciu o wartości liczbowe parametrów fizyko-chemicznych. Próbki pobrane w punkcie W2 zaliczały się zarówno do I, II jak i do III klasy jakości.

Uzyskana klasyfikacja toksykologiczna nie wykazywała korelacji z klasyfikacją opartą o wartości liczbowe parametrów fizyko-chemicznych, co potwierdzają również wyniki badań prowadzonych w innych ośrodkach [410,489]. Klasyfikacja toksykologiczna, poza próbką W1 pobraną 08.2012 r., wskazywała na taką samą, bądź niższą klasę jakości wód powierzchniowych w porównaniu z klasyfikacją fizyko-chemiczną. Największą różnicę między klasyfikacją wód można zaobserwować w przypadku próbek wód pobranych 09.2011 r. oraz 06.2012 r. w punkcie W1. Zgodnie z klasyfikacją opartą na wartościach liczbowych parametrów fizyko-chemicznych próbki te zaliczane są do I klasy, natomiast klasyfikacja toksykologiczna zalicza te próbki odpowiednio do III i IV klasy.

W przeciwieństwie do próbek wód powierzchniowych, w przypadku wód podziemnych klasyfikacja oparta na wynikach analizy fizyko-chemicznej na ogół wskazywała na gorszy stan wód niż klasyfikacja toksykologiczna. Wynikać to może z faktu, że ilość parametrów, na podstawie określa się jakość wód powierzchniowych jest znacznie większa od ilości parametrów uwzględnianych w ocenie jakości wód powierzchniowych, a więc ocena jakości wód podziemnych jest bardziej restrykcyjna od oceny jakości wód powierzchniowych.

Porównując jakość wód podziemnych na podstawie wartości parametrów fizyko-chemicznych można zaobserwować poprawienie się stanu wód na dopływie (próbki 1-6) od 2013 roku (Tabela 36). Jakość próbek wód na odpływie, poza próbkami pobranymi w punktach 7 oraz 10 nie uległa widocznej zmianie.

Poprawa stanu jakości wód podziemnych na dopływie określona na podstawie wartości parametrów fizyko-chemicznych nie przekłada się jednak na ekotoksykologiczną jakość wód (Tabela 37).

Tabela 36. Porównanie klas jakości wód podziemnych określonych na podstawie wartości liczbowych parametrów fizyko-chemicznych.

Próbka		Okres pomiarowy								
		12.2011	03.2012	06.2012	08.2012	12.2012	02.2013	09.2013	01.2014	04.2014
DOPŁYW	1	II	II	III	II	I	I	I	I	I
	2	II	II	II	II	II	I	bp*	I	I
	3	III	II	III	II	II	II	II	II	II
	4	III	III	III	II	III	I	I	I	I
	5	II	II	III	III	II	IV	I	I	I
	6	III	III	III	III	II	I	I	I	I
ODPŁYW	7	IV	II	III	III	III	I	II	I	I
	8	IV	IV	III	IV	IV	IV	II	IV	IV
	9	II	I	II	I	II	II	II	I	I
	10	III	IV	IV	IV	III	I	II	II	I
	11	IV	IV	III	III	III	II	V	II	IV
	12	V	V	V	V	V	V	V	V	V
	13	III	III	IV	III	III	II	II	II	IV
	14	V	V	V	V	V	V	V	V	V
	15	V	V	V	V	V	V	IV	V	V
	16	IV	IV	III	IV	III	IV	IV	II	II
	17	IV	II	III	III	II	II	II	IV	IV
	18	V	V	V	bp	V	V	V	V	V

*bp – brak próbki

Tabela 37. Porównanie klas jakości wód podziemnych określonych na podstawie klasyfikacji toksykologicznej.

Próbka		Okres pomiarowy								
		12.2011	03.2012	06.2012	08.2012	12.2012	02.2013	09.2013	01.2014	04.2014
DOPŁYW	1	I	II	II	II	I	III	II	II	II
	2	I	II	II	I	I	II	bp*	II	II
	3	I	I	II	I	I	II	II	II	II
	4	II	II	II	II	I	I	II	I	II
	5	II	II	I	I	II	II	I	I	II
	6	I	I	I	I	I	bp	II	II	II
ODPŁYW	7	I	II	III	III	II	bp	I	II	II
	8	I	IV	III	II	I	III	II	III	III
	9	I	I	I	II	I	bp	II	II	I
	10	II	I	II	II	I	II	II	II	II
	11	II	III	II	II	I	II	III	II	II
	12	IV	IV	IV	IV	III	III	IV	IV	IV
	13	II	II	II	I	I	III	II	I	III
	14	II	III	III	III	II	III	II	III	II

Tabela 37. Ciąg dalszy.

15	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV
16	II	II	II	III	I	III	II	II	II	II
17	III	III	III	III	III	III	III	II	II	II
18	IV	IV	IV	bp	IV	IV	IV	IV	IV	IV

*bp – brak próbki

Wiele próbek pobranych w 2013 i 2014 roku charakteryzowało się niższą bądź równą klasą jakości określoną na podstawie klasyfikacji toksykologicznej w porównaniu do klas jakości próbek wód pobranych w 2011 i 2012 roku.

W kwietniu 2014 r. żadna z próbek wód podziemnych pobranych na dopływie (punkty 1-6) nie zaliczała się do I klasy jakości toksykologicznej. Dla porównania, na podstawie klasyfikacji opartej na podstawie wartości liczbowych parametrów fizyko-chemicznych, 5 z 6 próbek wód podziemnych na dopływie zaliczało się do I klasy jakości. W efekcie klasyfikacja fizyko-chemiczna może wskazywać na dobry stan wód, podczas gdy na podstawie wyników biotestów można wnioskować o ich toksyczności względem organizmów żywych.

W przypadku próbek pobranych na odpływie (punkty 7-18) można zaobserwować odwrotną sytuację. Dla 8 z 12 próbek badanych w kwietniu 2014 r., klasa jakości określona na podstawie wartości liczbowych parametrów fizyko-chemicznych jest niższa od klasy jakości określonej na podstawie testów toksyczności. Tylko w przypadku dwóch próbek (pobranych w punktach 9 i 16) obydwie klasyfikacje wskazały taką samą klasę jakości wód.

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że ocena toksykologiczna jest cennym uzupełnieniem badań fizyko-chemicznych i dostarcza dodatkowych informacji na temat jakości wód.

7. Podsumowanie

Celem pracy było wykorzystanie technik bioanalitycznych do oceny jakości wybranych elementów środowiska (wód powierzchniowych, wód podziemnych, gleb powierzchniowych oraz profili glebowych) wokół zakładu utylizacji odpadów, na terenie którego prowadzone są procesy segregacji, recyklingu, kompostowania, odzysku biogazu oraz składowania odpadów.

Uzyskane wyniki badań są podstawą do wyciągnięcia poniższych wniosków:

1. Najwyższe wartości parametru OWO oznaczono z reguły w próbkach gleb powierzchniowych. W punktach zlokalizowanych przy ZUT (SS1-SS7), zawartość OWO nie maleje wraz z głębokością, co może być efektem mieszania się warstw gleby podczas modernizacji ZUT czy budowy Obwodnicy Trójmiejskiej.
2. W wyniku analizy próbek gleb za pomocą techniki GC-MS (tryb SCAN) wykryto ponad 400 związków organicznych. Najwięcej związków wykryto na głębokości 40 cm ppt. Wśród zidentyfikowanych związków można wyróżnić n-alkany (C9-C30), toluen, etylobenzen, ksyleny, 1,4-dichlorobenzen, ftalany oraz niepodstawione i podstawione związki z grupy WWA, m.in. 2- oraz 1-metylonaftalen, dimetylonaftalen, trimetylonaftalen, metylofluoren, 2- oraz 1-metylofenantren, 2- oraz 1-metyloanthracen, metylochryzen. Wśród wykrytych związków zidentyfikowano również pochodne cykloheksanu i cyklopentanu.
3. Biorąc pod uwagę wartości dopuszczalne stężeń w glebie wymienione w załączniku do Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi (Dz. U. 2002 Nr 165, poz. 1359), w próbkach gleb powierzchniowych przekroczone zostały dopuszczalne stężenia toluenu, sumy węglowodorów aromatycznych i ftalanów (próbki SS1, SS3, SS6, SS8, SS9, SS10), dopuszczalne stężenia chlorobenzenów pojedynczych (a tym samym sumy chlorobenzenów) i ftalanów (SS2), dopuszczalne stężenia sumy węglowodorów C6-C12, toluenu, sumy węglowodorów aromatycznych (SS5, SS7) i dopuszczalne stężenia toluenu, sumy węglowodorów aromatycznych, ftalanów i sumy węglowodorów C6-C12 (SS11), dopuszczalne stężenia toluenu i sumy węglowodorów aromatycznych (SS12). W przypadku próbek profili przekroczone zostały dopuszczalne stężenia toluenu i sumy węglowodorów aromatycznych w próbkach pobranych w punkcie SS11 na głębokościach 1,5 m ppt oraz 2,0 m ppt.
4. Na podstawie Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi (Dz.U. 2002 nr 165 poz. 1359), gleby powierzchniowe pobrane w punktach SS1, SS3, SS5, SS8, SS9 i SS11 można uznać za zanieczyszczone związkami z grupy WWA. Opierając się na klasyfikacji gleby tzw. „Dutch list”, 6 badanych próbek gleb powierzchniowych oraz 10 próbek profili można uznać za zanieczyszczone związkami z grupy WWA. Nawiązując do systemu proponowanego przez Instytut Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa w Puławach wszystkie próbki gleb

powierzchniowych pobrane wokół składowiska odpadów można zaliczyć do zanieczyszczonych. Każda z tych klasyfikacji opiera się na innej liczbie związków oraz zakłada odmienne sumaryczne stężenie wybranych związków jako kryterium zanieczyszczenia. W efekcie, o zanieczyszczeniu gleby związkami z grupy WWA można wnioskować jedynie w kontekście wybranej klasyfikacji. W Polsce, nadrzędnym aktem prawnym regulującym kwestię jakości gleby jest Rozporządzenie Ministra Środowiska (Dz.U. 2002 nr 165 poz. 1359), jednak pozostałe klasyfikacje mogą dostarczyć dodatkowych informacji na temat zanieczyszczenia gleby związkami z grupy WWA.

5. Na podstawie Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. *w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi* (Dz.U. 2002 nr 165 poz. 1359), próbki gleb powierzchniowych oraz profili pobrane w pobliżu ZUT uznaje się za niezanieczyszczone związkami z grupy PCB.
6. Źródła emisji związków z grupy WWA i PCB na obszarze badań mogą być zarówno odległe, jak i lokalne, m.in. przemysł, w tym elektrociepłownie oraz procesy zachodzące na terenie ZUT, procesy spalania paliw związane z ruchem samochodowym na pobliskiej obwodnicy. Na podstawie uzyskanych danych można wnioskować, że obecność związków w próbkach gleb powierzchniowych pobranych w punktach SS1, SS3 SS6 i SS8 może być związana z tym samym czynnikiem. Przeważające południowo-zachodnie wiatry na obszarze badań mogły być odpowiedzialne za transport związków z terenu składowiska do punktu SS8 i dalej. Wyniki przeprowadzonej analizy statystycznej sugerują wspólne źródło emisji związków z grupy PCB w próbkach SS2, SS3, SS4, SS8, SS9 oraz SS11, którym nie jest składowisko odpadów. W efekcie, działalność ZUT wydaje się mieć znikomy wpływ na ilość deponowanych związków z grupy WWA i PCB w glebie na terenie badań.
7. Na podstawie Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. *w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi* (Dz.U. 2002 nr 165 poz. 1359), próbki gleb powierzchniowych oraz profili pobrane w pobliżu ZUT uznaje się za niezanieczyszczone kadmem oraz rtęcią.
8. Na podstawie uzyskanych wyników oceny toksyczności próbek gleb można zauważyć brak korelacji między efektem toksycznym wobec wykorzystanych organizmów wskaźnikowych. Intensywność efektu toksycznego wobec *H. incongruens* znacznie przewyższała intensywność efektu toksycznego wobec

dwóch pozostałych organizmów wskaźnikowych (*S. saccharatum* i *V. fischeri*). Powodem tego mogą być różnice biodostępności związków toksycznych i odmienna wrażliwość różnych organizmów na substancje toksyczne w próbce. Z tych powodów ważne jest stosowanie do oceny toksyczności próbki baterii biotestów, tj. biotestów, w których organizmy wskaźnikowe reprezentują organizmy z różnych poziomów troficznych (producenci, konsumenci oraz destruenci). Jedynie zastosowanie baterii biotestów umożliwi uzyskanie pełnej informacji na temat toksyczności badanych próbek.

9. Porównując parametry fizyko-chemiczne próbek wód podziemnych można stwierdzić, że wody pobrane na odpływie ze składowiska charakteryzują się gorszą jakością od wód pobranych na dopływie do składowiska. Na tej podstawie można wnioskować o wpływie działalności ZUT na stan wód podziemnych.
10. Klasyfikacja toksykologiczna, poza jedną próbką, wskazywała na taką samą, bądź niższą klasę jakości wód powierzchniowych w porównaniu z klasyfikacją opartą na wynikach analizy fizyko-chemicznej. W rezultacie, klasyfikacja fizyko-chemiczna może wskazywać na dobry stan wód, podczas gdy na podstawie wyników biotestów można wnioskować o ich toksyczności względem organizmów żywych. W przypadku wód podziemnych klasyfikacja oparta na wynikach analizy fizyko-chemicznej na ogół wskazywała na gorszy stan wód niż klasyfikacja toksykologiczna. Ocena toksykologiczna jest więc cennym uzupełnieniem badań fizyko-chemicznych i dostarcza dodatkowych informacji na temat jakości wód.

W wielu krajach na całym świecie, m.in. w Stanach Zjednoczonych, Kanadzie, Wielkiej Brytanii, Niemczech, Hiszpanii, Włoszech, pomiary toksyczności wykonywane są równolegle z oznaczeniami chemicznymi. W Polsce nie ma uregulowań prawnych dotyczących włączenia badań ekotoksykologicznych do monitoringu środowiska. Uzyskane wyniki badań w prezentowanej pracy stanowią podstawę do stwierdzenia, że parametry oceny jakości wód i gleb regulowane przez prawodawstwo w Polsce należałoby rozszerzyć o wyniki testów toksyczności. Jedynie wyniki badań analitycznych i ekotoksykologicznych umożliwiają uzyskanie pełnej informacji o jakości środowiska.

Dzięki wynikom uzyskanym za pomocą technik analitycznych i biotestów można stwierdzić, że ZUT przyczynia się do pogorszenia stanu wód na obszarze badań, jednak jego wpływ na jakość gleb (poprzez emisję zanieczyszczeń do powietrza i późniejszą ich depozycję w formie zaadsorbowanej na ziarnach pyłu) jest znikomy.

Streszczenie

W pracy podjęto próbę oceny jakości wybranych elementów środowiska (wód powierzchniowych, wód podziemnych, gleb powierzchniowych oraz profili glebowych) wokół Zakładu Utylizacyjnego Sp. Z o.o. w Gdańsku i określenia ewentualnego wpływu ZUT na stan środowiska.

Do oceny jakości środowiska wykorzystano techniki analityczne oraz biotesty.

W wybranych próbkach gleb przekroczone zostały dopuszczalne stężenia toluenu, sumy węglowodorów aromatycznych, chlorobenzenów pojedynczych, ftalanów, sumy węglowodorów C6-C12, związków z grupy WWA. Próbki gleb można uznać za niezanieczyszczone związkami z grupy PCB, rtęcią, kadmem. W przypadku części próbek gleb zaobserwowano bardzo wysoki poziom toksyczności ostrej wobec skorupiaka *Heterocypris incongruens*.

Wody pobrane na odpływie ze składowiska charakteryzują się gorszą jakością od wód pobranych na dopływie do składowiska. W przypadku większości próbek, klasyfikacja toksykologiczna wskazywała na taką samą, bądź niższą klasę jakości wód powierzchniowych w porównaniu z klasyfikacją opartą na wynikach analizy fizyko-chemicznej. Parametry oceny jakości wód i gleb regulowane przez prawodawstwo w Polsce należałoby więc rozszerzyć o wyniki testów toksyczności.

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że działalność ZUT przyczynia się do pogorszenia stanu wód na obszarze badań, jednak jego wpływ na jakość gleb jest znikomy.

Abstract

The study attempts to assess the quality of selected elements of the environment (surface water, groundwater, soil surface and soil profile) around the waste disposal plant in Gdansk and determine the possible impact of the landfill on the environment.

To evaluate the quality of the environment analytical techniques and bioassays were used.

In some soil samples permissible concentrations of toluene, total aromatic hydrocarbons, single chlorobenzenes, phthalates, total hydrocarbons C6-C12 and PAHs were

exceeded. Soil samples can be considered as unpolluted with PCBs, mercury and cadmium. In case of some soil samples very high acute toxicity to the crustacean *Heterocypris incongruens* has been observed.

Water samples collected downstream of the landfill have a worse quality than water samples collected at the inlet to the site. For the majority of the samples, the toxicological classification indicated the same of worse water quality in comparison to the outcome of classification based on the results of physicochemical analysis. Parameters for assessing the quality of water and soil regulated by legislation in Poland should be supplemented by the results of toxicity tests.

Based on the obtained results it can be concluded that the activity of waste disposal plant in Gdansk contributes to the deterioration of water quality in the study area, but its impact on the quality of soil is negligible.

Literatura

- [1] T. Paryjczak, Promowanie zrównoważonego rozwoju przez zieloną chemię, część 1. *Problemy Ekorozwoju* 3 (2008) 39–44.
- [2] C. Yang, N.L. Rose, S.D. Turner, H. Yang, B. Goldsmith, S. Losada, J.L. Barber, S. Harrad, Hexabromocyclododecanes, polybrominated diphenyl ethers, and polychlorinated biphenyls in radiometrically dated sediment cores from English lakes, ~ 1950–present. *Sci. Total Environ.* 541 (2016) 721–728.
- [3] S.H. Lee, J.S. Ra, J.W. Choi, B.J. Yim, M.S. Jung, S.D. Kim, Human health risks associated with dietary exposure to persistent organic pollutants (POPs) in river water in Korea. *Sci. Total Environ.* 470–471 (2014) 1362–1369.
- [4] O.P. Luzardo, L.D. Boada, C. Carranza, N. Ruiz-Suarez, L.A. Henriquez-Hernandez, P.F. Valeron, M. Zumbado, M. Camacho, J.L. Arellano, Socioeconomic development as a determinant of the levels of organochlorine pesticides and PCBs in the inhabitants of Western and Central African countries. *Sci. Total Environ.* 497–498 (2014) 97–105.
- [5] A. Kuczyńska, L. Wolska, J. Namieśnik, Non-Regulated Organic Compounds (NROC's) in the Odra River Water Samples. *Pol. J. Environ. Stud.* 13 (2004) 295–301.
- [6] Z. Salem, K. Hamouri, R. Djemaa, K. Allia, Evaluation of landfill leachate pollution and treatment. *Desal* 220 (2008) 108–114.
- [7] J. Busch, L. Ahrens, R. Sturm, R. Ebinghaus, Polyfluoroalkyl compounds in landfill leachates. *Environ. Pollut.* 158 (2010) 1467–1471.
- [8] P. Kiddee, R. Naidu, M.H. Wong, Metals and polybrominated diphenyl ethers leaching from electronic waste in simulated landfills. *J. Hazard Mater.* 252–253 (2013) 243–249.

- [9] S. Caserini, S. Cernuschi, M. Giugliano, M. Grosso, G. Lonati, P. Mattaini, Air and soil dioxin levels at three sites in Italy in proximity to MSW incineration plants. *Chemosphere* 54 (2004) 1279–1287.
- [10] J.L. Domingo, M. Schuhmacher, J.M. Llobet, L. Müller, J. Rivera, PCDD/F concentrations in soil and vegetation in the vicinity of a municipal waste incinerator after a pronounced decrease in the emissions of PCDD/Fs from the facility. *Chemosphere* 43 (2001) 217–226.
- [11] M. Lorber, P. Pinsky, P. Gehring, C. Braverman, D. Winters, W. Sovocool, Relationships between dioxins in soil, air, ash, and emissions from a municipal solid waste incinerator emitting large amounts of dioxins. *Chemosphere* 37 (1998) 2173–2197.
- [12] M. Coutinho, M. Conceicao, C. Borrego, M. Nunes, Atmospheric impact assessment and monitoring of dioxin emissions of municipal solid waste incinerators in Portugal. *Chemosphere* 37 (1998) 2119–2126.
- [13] S. Ohta, O. Kuriyama, T. Aozasa, M. Nakao, H. Tanahashi, S. Miyata, Survey on levels of PCDDs, PCDFs, and non-ortho Co-PCBs in soil and sediment from a high cancer area near a batch-type municipal solid waste incinerator in Japan. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 64 (2000) 630–637.
- [14] P.S. Cheng, M.S. Hsu, E. Ma, U. Chou, Y.C. Ling, Levels of PCDD/FS in ambient air and soil in the vicinity of a municipal solid waste incinerator in Hsinchu. *Chemosphere* 52 (2003) 1389–1396.
- [15] K.S. Kim, S.K. Shin, K.S. Kim, B.J. Song, J.G. Kim, National monitoring of PCDD/DFs in environmental media around incinerators in Korea. *Environ. Int.* 34 (2008) 202–209.
- [16] C.G. Vizard, D.L. Rimmer, T. Pless-Mulloli, I. Singleton, V.S. Air, Identifying contemporary and historic sources of soil polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans in an industrial urban setting. *Sci. Total Environ.* 370 (2006) 61–69.
- [17] N. Floret, E. Lucot, P.M. Badot, F. Mauny, J.F. Viel, A municipal solid waste incinerator as the single dominant point source of PCDD/Fs in an area of increased non-Hodgkin's lymphoma incidence. *Chemosphere* 68 (2007) 1419–1426.
- [18] M. Andersson, R.T. Ottesen, Levels of dioxins and furans in urban surface soil in Trondheim, Norway. *Environ. Pollut.* 152 (2008) 553–558.
- [19] E. Eljarrat, J. Caixach, J. Rivera, Levels of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in soil samples from Spain. *Chemosphere* 44 (2001) 1383–1387.
- [20] M. Schuhmacher, S. Granero, J. Rivera, L. Müller, J.M. Llobet, J.L. Domingo, Atmospheric deposition of PCDD/Fs near an old municipal solid waste incinerator: levels in soil and vegetation. *Chemosphere* 40 (2000) 593–600.
- [21] M. Schuhmacher, J.L. Domingo, Long-term study of environmental levels of dioxins and furans in the vicinity of a municipal solid waste incinerator. *Environ. Int.* 32 (2006) 397–404.
- [22] J.L. Domingo, M. Schuhmacher, M.C. Agramunta, J.M. Llobet, J. Rivera, L. Müller, PCDD/F levels in the neighbourhood of a municipal solid waste incinerator after introduction of technical improvements in the facility. *Environ. Int.* 28 (2002) 19–27.
- [23] J.E. Oh, S.D. Choi, S.J. Lee, Y.S. Chang, Influence of a municipal solid waste incinerator on ambient air and soil PCDD/Fs levels. *Chemosphere* 64 (2006) 579–587.
- [24] C. Casals-Casas, B. Desvergne, Endocrine disruptors: from endocrine to metabolic disruption. *Annu. Rev. Physiol.* 73 (2011) 135–162.
- [25] L.A. Henriquez-Hernandez, O.P. Luzardo, M. Zumbado, M. Camacho, L. Serra-Majem, E.E. Alvarez-Leon, L.D. Boada, Blood pressure in relation to contamination by polychlorobiphenyls and

organochlorine pesticides: results from a population-based study in the Canary Islands (Spain). *Environ. Res.* 135 (2014) 48–54.

[26] A.R. Hernández, L.D. Boada, M. Almeida-González, Z. Mendoza, N. Ruiz-Suárez, P.F. Valerón, M. Camacho, M. Zumbado, L.A. Henríquez-Hernández, O.P. Luzardo, An estimation of the carcinogenic risk associated with the intake of multiple relevant carcinogens found in meat and charcuterie products. *Sci. Total Environ.* 514 (2015) 33–41.

[27] S.H. Lee, J.S. Ra, J.W. Choi, B.J. Yim, M.S. Jung, S.D. Kim, Human health risks associated with dietary exposure to persistent organic pollutants (POPs) in river water in Korea. *Sci. Total Environ.* 470–471 (2014) 1362–1369.

[28] B. Valera, P. Ayotte, P. Poirier, E. Dewailly, Associations between plasma persistent organic pollutant levels and blood pressure in Inuit adults from Nunavik. *Environ. Int.* 59 (2013) 282–289.

[29] M. Almeida-González, O.P. Luzardo, M. Zumbado, A. Rodríguez-Hernández, N. Ruiz-Suárez, M. Sangil, M. Camacho, L.A. Henríquez-Hernández, L.D.Boada, Levels of organochlorine contaminants in organic and conventional cheeses and their impact on the health of consumers: an independent study in the Canary Islands (Spain). *Food Chem. Toxicol.* 50 (2012) 4325–4332.

[30] O.P. Luzardo, M. Almeida-Gonzalez, L.A. Henriquez-Hernandez, M. Zumbado, E.E. Alvarez-Leon, L.D. Boada, Polychlorobiphenyls and organochlorine pesticides in conventional and organic brands of milk: occurrence and dietary intake in the population of the Canary Islands (Spain). *Chemosphere* 88 (2012) 307–315.

[31] L.S. Birnbaum, M.J. DeVito, Use of toxic equivalency factors for risk assessment for dioxins and related compounds. *Toxicology* 105 (1995) 391–401.

[32] U. Ali, J.H. Syed, R.N. Malik, A. Katsoyiannis, J. Li, G. Zhang, K.C. Jones, Organochlorine pesticides (OCPs) in South 396 Asian region: A review. *Sci. Total Environ.* 476 (2014) 705–717.

[33] C.H. Koh, J. Khim, K. Kannan, D. Villeneuve, K. Senthilkumar, J. Giesy, Polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs), dibenzofurans (PCDFs), biphenyls (PCBs), and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and 2, 3, 7, 8-TCDD equivalents (TEQs) in sediment from the Hyeongsan River, Korea. *Environ. Pollut.* 132 (2004) 489–501.

[34] D. Villeneuve, J. Khim, K. Kannan, J. Giesy, In vitro response of fish and mammalian cells to complex mixtures of polychlorinated naphthalenes, polychlorinated biphenyls, and polycyclic aromatic hydrocarbons. *Aquat. Toxicol.* 54 (2001) 125–141.

[35] G. Hinger, M. Brinkmann, K. Bluhm, A. Sagner, H. Takner, A. Eisenträger, T. Braunbeck, M. Engwall, A. Tiehm, H. Hollert, Some heterocyclic aromatic compounds are Ah receptor agonists in the DR-CALUX assay and the EROD assay with RTL-W1 cells. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 18 (2011) 1297–1304.

[36] R. Kallenborn, L.O. Reiersen, C.D. Olseng, Long-term atmospheric monitoring of persistent organic pollutants (POPs) in the Arctic: a versatile tool for regulators and environmental science studies. *Atmos. Pollut. Res.* 3 (2012) 485–493.

[37] G. Purcaro, S. Moret, L.S. Conte, Overview on polycyclic aromatic hydrocarbons: occurrence, legislation and innovative determination in foods. *Talanta* 105 (2013) 292–305.

[38] P. Patnaik, A Comprehensive Guide to the Properties of Hazardous Chemical Substances (2nd ed.), John Wiley & Sons, USA, 1999.

[39] A.K. Haritash, C.P. Kaushik, Biodegradation aspects of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): a review. *J.Hazard. Mater.* 169 (2009) 1–15.

[40] <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/> (dostęp dnia 15.04.2016 r.).

- [41] M.L. Lee, M.V. Novotny, K.D. Bartle, Gas chromatography/mass spectrometric and nuclear magnetic resonance spectrometric studies of carcinogenic polynuclear aromatic hydrocarbons in tobacco and marijuana smoke condensates. *Anal. Chem.* 48 (1976) 405–416.
- [42] C.P. Kaushik, A.K. Haritash, Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and environmental health. *Our Earth* 3 (2006) 1–7.
- [43] D. Lerda, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) Factsheet, 3rd ed., JRC 60146, Belgium, 2010.
- [44] <http://www.sigmaaldrich.com/> (dostęp dnia 15.04.2016 r.).
- [45] <http://www.trc-canada.com/> (dostęp dnia 15.04.2016 r.).
- [46] A.K. Haritash, C.P. Kaushik, Seasonal and spatial occurrence and distribution of respirable particulate-bound atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Hisar City (India) and their potential health-risks. *Asian J. Water Environ. Pollut.* 8 (2011) 73–80.
- [47] S. Becker, C.J. Halsall, W. Tych, Hayley Hung, S. Attewell, P. Blanchard, H. Li, P. Fellin, G. Stern, B. Billeck, S. Friesen, Resolving the long-term trend of PAHs in the Canadian Arctic atmosphere. *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 3217–3222.
- [48] W. Wilcke, W. Amelung, C. Martius, V.B. Garcia, W. Zech, Biological Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in the Amazonian Rain Forest. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 163 (2000) 27–30.
- [49] P.A. Cranwell, V.K. Koul, Sedimentary record of polycyclic aromatic and aliphatic hydrocarbons in the Windermere catchment. *Water Res.* 23 (1989) 275–283.
- [50] G. Sanders, K.C. Jones, J. Hamilton-Taylor, H. Dörr, Concentrations and deposition fluxes of polynuclear aromatic hydrocarbons and heavy metals in the dated sediments of a rural English lake. *Environ. Toxicol. Chem.* 12 (1993) 1567–1581.
- [51] K.C. Jones, J.A. Stratford, P. Tidridge, K.S. Waterhouse, A.E. Johnston, Polynuclear aromatic hydrocarbons in an agricultural soil: long-term changes in profile distribution. *Environ. Pollut.* 56 (1989) 337–351.
- [52] R.C. Sims, M.R. Overcash, Fate of polynuclear aromatic compounds (PNAs) in soil-plant systems. *Res. Rev.* 88 (1983) 1–68.
- [53] Konwencja Sztokholmska w sprawie trwałych zanieczyszczeń organicznych, sporządzona w Sztokholmie dnia 22 maja 2001 r. (Dz.U. z 2009 r. Nr 14, poz. 76).
- [54] K. Breivik, A. Sweetman, J.M. Pacyna, K.C. Jones, Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners—a mass balance approach. 1. Global production and consumption. *Sci. Total Environ.* 290 (2002) 181–198.
- [55] H. Javorská, P. Tlustoš, M. Komárek, D. Leštan, R. Kaliszová, J. Száková, Effect of ozonation on polychlorinated biphenyl degradation and on soil physico-chemical properties. *J. Hazard. Mater.* 161 (2009) 1202–1207.
- [56] W.Y. Shiu, D. Mackay, A Critical Review of Aqueous Solubilities, Vapor Pressures, Henry's Law Constants, and Octanol–Water Partition Coefficients of the Polychlorinated Biphenyls. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 15 (1986) 911–929.
- [57] L. Wolska, Wynik analizy a jakość informacji środowiskowej. Opracowanie monograficzne z uwzględnieniem prac własnych. Zeszyty naukowe Politechniki Gdańskiej 608, Gdańsk, 2008.
- [58] J. Wiegel, Q.Z. Wu, Microbial reductive dehalogenation of polychlorinated biphenyls. *FEMS Microbiol. Ecol.* 32 (2000) 1–15.

- [59] S.L. Schantz, J.J. Widholm, D.C. Rice, Effects of PCB exposure on neuropsychological function in children. *Environ. Health Perspect.* 111 (2003) 357–576.
- [60] <http://malibuunites.com/the-history-of-pcbs/> (dostęp dnia 15.04.2016 r.).
- [61] T.R. Head III, PCBs—The Rise and Fall of an Industrial Miracle. *Nat. Res. Env.* 19 (2005) 15–19.
- [62] D.L. Bedard, Polychlorinated biphenyls in aquatic sediments: environmental fate and outlook for biological treatment. W: M.M. Haggblom, I.D. Bossert (Red.), *Dehalogenation: Microbial Processes and Environmental Applications*, Kluwer Academic Publishers, Boston, MA, 2003, str. 443–465.
- [63] T.G. Puthucherril, *From Shipbreaking to Sustainable Ship Recycling: Evolution of a Legal Regime*, Martinus Nijhoff Publishers, 2010.
- [64] M. Słowińska, M. Koter-Michalak, B. Bukowska, Wpływ dioksyn na organizm człowieka — badania epidemiologiczne, *Medycyna Pracy* 62 (2011) 643–652.
- [65] T. Todaka, H. Hirakawa, T. Hori, K. Tobiishi, T. Iida, M. Furue, Concentrations of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, polychlorinated dibenzofurans, and non-ortho and mono-ortho polychlorinated biphenyls in blood of Yusho patients. *Chemosphere* 66 (2007) 1983–1989.
- [66] J.C. Chuang, L.S. Miller, D.B. Davis, C.S. Peven, J.C. Johnson, J.M. Van Emon, Analysis of soil and dust samples for polychlorinated biphenyls by enzyme-linked Analysis of soil and dust samples for polychlorinated biphenyls by enzyme-linked. *Anal. Chim. Acta* 376 (1998) 67–75.
- [67] M. Van den Berg, L. Birnbaum, M. Dension, M. DeVito, W. Farland, M. Feeley, H. Fiedler, H. Hakansson, A. Hanberg, L. Haws, M. Rose, S. Safe, D. Scherenk, C. Tohyama, A. Tritscher, J. Tuomisto, M. Tysklind, N. Walker, R.E. Peterson, The 2005 World Health Organization reevaluation of human and Mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds. *Toxicol. Sci.* 93 (2006) 223–241.
- [68] K. Steenland, M.J. Hein, R.T. Cassinelli II, M.M. Prince, N.B. Nilsen, E.A. Whelan, M.A. Waters, A.M. Ruder, T.M. Schnorr, Polychlorinated biphenyls and neurodegenerative disease mortality in an occupational cohort. *Epidemiology* 17 (2006) 8–13.
- [69] P.O. Darnerud, S. Lignell, A. Glynn, M. Aune, A. Tornkvist, M. Stridsberg, POP levels in breast milk and maternal serum and thyroid hormone levels in mother-child pairs from Uppsala, Sweden. *Environ. Int.* 36 (2010) 180–187.
- [70] C. La Rocca, A. Mantovani, From environment to food: the case of PCB. *Ann. Ist. Super. Sanita.* 42 (2006) 410–416.
- [71] L. Haluska, G. Baranciková, S. Baláz, K. Dercová, B. Vrana, M. Paz-Weisshaar, E. Furciová, P. Bielek, Degradation of PCB in different soils by inoculated *Alcaligenes xylosoxidans*. *Sci. Total. Environ.* 175 (1995) 275–285.
- [72] C. Schmidt, How PCBs Are Like Grasshoppers. New research sheds light on global PCB movements. *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 2752–2752.
- [73] J. Chovancova, K. Conka, A. Kocan, Z.S. Sejakova, PCDD, PCDF, PCB and PBDE concentrations in breast milk of mothers residing in selected areas of Slovakia. *Chemosphere* 83 (2011) 1383–1390.
- [74] S.G. Donaldson, J.V. Oostdam, C. Tikhonov, M. Feeley, B. Armstrong, P. Ayotte, O. Boucher, W. Bowers, L. Chan, F. Dallaire, R. Dallaire, E. Dewailly, J. Edwards, G.M. Egeland, J. Fontaine, C. Furgal, T. Leech, E. Loring, G. Muckle, T. Nancarrow, D. Pereg, P. Plusquellec, M. Potyrala, O. Receveur, R.G. Shearer, Environmental contaminants and human health in the Canadian Arctic. *Sci. Total Environ.* 408 (2010) 5165–5234.

- [75] N.B. Hopf, A.M. Ruder, P. Succop, Background levels of polychlorinated biphenyls in the U.S. population. *Sci Total Environ.* 407 (2009) 6109–6119.
- [76] G.H. Xing, J.K.Y. Chan, A.O.W. Leung, S.C. Wu, M.H. Wong, Environmental impact and human exposure to PCBs in Guiyu, an electronic waste recycling site in China. *Environ. Int.* 35 (2009) 76–82.
- [77] E.F. Fitzgerald, S. Shrestha, P.M. Palmer, L.R. Wilson, E.E. Belanger, M.I. Gomez, M.R. Cayo, S.A. Hwang, Polychlorinated biphenyls (PCBs) in indoor air and in serum among older residents of upper Hudson River communities. *Chemosphere* 85 (2011) 225–231.
- [78] S.N. Meijer, W.A. Ockenden, A. Sweetman, K. Breivik, J.O. Grimalt, K.C. Jones, Global distribution and budget of PCBs and HCB in background surface soils: implications for sources and environmental processes. *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 667–672.
- [79] H.I. Gomes, C. Dias-Ferreira, A.B. Ribeiro, Overview of in situ and ex situ remediation technologies for PCB-contaminated soils and sediments and obstacles for full-scale application. *Sci. Total Environ.* 445–446 (2013) 237–260.
- [80] R. Millaleo, M. Reyes-Díaz, A.G. Ivanov, M.L. Mora, M. Alberdi, Manganese as essential and toxic element for plants: transport, accumulation and resistance mechanisms. *J. Soil Sci. Plant Nutr.* 10 (2010) 476–494.
- [81] S.K. Arya, B.K. Roy, Manganese induced changes in growth, chlorophyll content and antioxidants activity in seedlings of broad bean (*Vicia faba* L.). *J. Environ. Biol.* 32 (2011) 707–711.
- [82] Y.A. Iyaka, Nickel in soils: a review of its distribution and impacts. *Sci. Res. Essays* 6 (2011) 6774–6777.
- [83] T. McIntyre, Phytoremediation of heavy metals from soils. *Adv. Biochem. Eng. Biotechnol.* 78 (2003) 97–123.
- [84] V. Todeschini, G. Lingua, G. D'Agostino, F. Carniato, E. Roc-cotiello, G. Berta, Effects of high zinc concentration on poplar leaves: a morphological and biochemical study. *Environ. Exp. Bot.* 71 (2011) 50–56.
- [85] M. Halim, P. Conte, A. Piccolo, Potential availability of heavy metals to phytoextraction from contaminated soils induced by exogenous humic substances. *Chemosphere* 1 (2003) 265–275.
- [86] A.A.S. Machado, C.M. Wood, A. Bianchini, P.A. Gillis, Responses of biomarkers in wild freshwater mussels chronically exposed to complex contaminant mixtures. *Ecotoxicology* 23 (2014) 1345–1358.
- [87] S. Onsanit, M. Chen, C. Ke, W.-X. Wang, Mercury and stable isotope signatures in caged marine fish and fish feeds. *J. Hazard. Mater.* 203–204 (2012) 13–21.
- [88] S. Damiano, P. Papetti, P. Menesatti, Accumulation of heavy metals to assess the health status of swordfish in a comparative analysis of Mediterranean and Atlantic areas. *Mar. Pollut. Bull.* 62 (2011) 1920–1925.
- [89] J. Ruelas-Inzunza, M.F. Soto-Jiménez, A.C. Ruiz-Fernández, M. Ramos-Osuna, J. Mones-Saucedo, F. Páez-Osuna, 210Po, Cd and Pb distribution and biomagnification in the yellowfin tuna *Thunnus albacares* and skipjack tuna *Katsuwonus pelamis* from the Eastern Pacific. *Mar. Pollut. Bull.* 87 (2014) 98–103.
- [90] J. Kojadinovic, M. Potier, M. Le Corre, R.P. Cosson, P. Bustamante, Mercury content in commercial pelagic fish and its risk assessment in the Western Indian Ocean. *Sci. Total Environ.* 366 (2006) 688–700.

- [91] J. Liu, G. Lewis, Environmental toxicity and poor cognitive outcomes in children and adults. *J. Environ. Health* 76 (2014) 130–138.
- [92] M.M. Storelli, R. Giacomini-Stuffler, A. Storelli, G.O. Marcotrigiano, Accumulation of mercury, cadmium, lead and arsenic in swordfish and bluefin tuna from the Mediterranean Sea: a comparative study. *Mar. Pollut. Bull.* 50 (2005) 1004–1007.
- [93] H. Needleman, Low level lead exposure: history and discovery. *Ann. Epidemiol.* 19 (2009) 235–238.
- [94] S.M. Cohen, L.L. Arnold, B.D. Beck, A.S. Lewis, M. Eldan, Evaluation of the carcinogenicity of inorganic arsenic. *Crit. Rev. Toxicol.* 43 (2013) 711–752.
- [95] C.T. Driscoll, R.P. Mason, H.M. Chan, D.J. Jacob, N. Pirrone Mercury as a global pollutant: sources, pathways, and effects *Environ. Sci. Technol.* 47 (2013) 4967–4983.
- [96] C.H. Lamborg, C.R. Hammerschmidt, K.L. Bowman, G.J. Swarr, K.M. Munson, D.C. Ohnemus, P.J. Lam, L.-E. Heimbürger, M.J.A. Rijkenberg, M.A. Saito, A global ocean inventory of anthropogenic mercury based on water column measurements. *Nature* 512 (2014) 65–68.
- [97] W.F. Fitzgerald, D.R. Engstrom, R.P. Mason, E.A. Nater, The case for atmospheric mercury contamination in remote areas. *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 1–7.
- [98] J.D. Blum, B.N. Popp, J.C. Drazen, C.A. Choy, M.W. Johnson, Methylmercury production below the mixed layer in the north Pacific Ocean. *Nat. Geosci.* 6 (2013) 879–884.
- [99] H. Hsu-Kim, K.H. Kucharzyk, T. Zhang, M.A. Deshusses, Mechanisms regulating mercury bioavailability for methylating microorganisms in the aquatic environment: a critical review. *Environ. Sci. Technol.* 47 (2013) 2441–2456.
- [100] R.A. Lavoie, T.D. Jardine, M.M. Chumchal, K.A. Kidd, L.M. Campbell, Biomagnification of mercury in aquatic food webs: a worldwide meta-analysis. *Environ. Sci. Technol.* 47 (2013) 13385–13394.
- [101] A. Fairbrother, R. Wenstel, K. Sappington, W. Wood, Framework for metals risk assessment. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 68 (2007) 145–227.
- [102] M. Elliotta, D.S. McLusky, The need for definitions in understanding estuaries. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 55 (2002) 815–827.
- [103] A.A. de Souza Machado, K. Spencer, W. Kloas, M. Toffolon, C. Zarfl, Metal fate and effects in estuaries: A review and conceptual model for better understanding of toxicity, *Sci. Total Environ.* 541 (2016) 268–281.
- [104] A. Paytan, K.R.M. Mackey, Y. Chena, I.D. Limac, S.C. Doneyc, N. Mahowaldd, R. Labiosae, A.F. Post, Toxicity of atmospheric aerosols on marine phytoplankton. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 106 (2009) 4601–4605.
- [105] J. Bai, Q. Zhao, Q. Lu, J. Wang, R. Reddy, Effects of freshwater input on trace element pollution in salt marsh soils of a typical coastal estuary. *J. Hydrol.* 520 (2015) 186–192.
- [106] J. Gao, L. Liu, X. Liu, H. Zhou, S. Huang, Z. Wang, Levels and spatial distribution of chlorophenols - 2,4-dichlorophenol, 2,4,6-trichlorophenol, and pentachlorophenol in surface water of China. *Chemosphere* 71 (2008) 1181–1187.
- [107] D. Bello, C. Trasar, M. Leirós, Modification of enzymatic activity in soils of contrasting pH contaminated with 2, 4-dichlorophenol and 2, 4, 5-trichlorophenol. *Soil Biol. Biochem.* 56 (2013) 80–86.

- [108] X. Jin, J. Zha, Y. Xu, J. Giesy, Z. Wang, Derivation of predicted no effect concentrations (PNEC) for 2, 4, 6-trichlorophenol based on Chinese resident species. *Chemosphere* 86 (2012) 17–23.
- [109] E. Martí, J. Sierra, J. Cáliz, Ecotoxicity of chlorophenolic compounds depending on soil characteristics. *Sci. Total Environ.* 409 (2011) 2707–2716.
- [110] K Elghniji, O Hentati, N Mlaik, A Mahfoudh, M Ksibi, Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol under P-modified TiO₂/UV system: kinetics, intermediates, phytotoxicity and acute toxicity. *J. Environ. Sci.* 24 (2012) 479–487.
- [111] J B Jia, S P Zhang, P Wang, H J Wang, Degradation of high concentration 2,4-dichlorophenol by simultaneous photocatalytic-enzymatic process using TiO₂/UV and laccase. *J. Hazard. Mater.* 205–206 (2012) 150–155.
- [112] F. Hodin, H. Boren, A. Grimvall, Formation of chlorophenols and related compounds in natural and technical chlorination processes. *Water Sci. Technol.* 24 (1991) 403–410.
- [113] M. Mari, M. Borrajo, M. Schuhmacher, Monitoring PCDD/Fs and other organic substances in workers of a hazardous waste incinerator: a case study. *Chemosphere* 67 (2007) 574–581.
- [114] W. Zheng, H. Yu, X. Wang, W. Qu, Systematic review of pentachlorophenol occurrence in the environment and in humans in China: not a negligible health risk due to the re-emergence of schistosomiasis. *Environ. Int.* 42 (2012) 105–116.
- [115] M. Zheng, B. Zhang, Z. Bao, H. Yang, B. Xu, Analysis of pentachlorophenol from water, sediments, and fish bile of Dongting Lake in China. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 64 (2000) 16–19.
- [116] C. Meinert, E. Schymanski, E. Kuster, R. Kuhne, G. Schuurmann, W. Brack, Application of preparative capillary gas chromatography (pcGC), automated structure generation and mutagenicity prediction to improve effect-directed analysis of genotoxicants in a contaminated groundwater. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 17 (2010) 885–897.
- [117] Q. Zhang, W. Yu, R. Zhang, Q. Zhou, R. Gao, W. Wang, Quantum chemical and kinetic study on dioxin formation from the 2,4,6-TCP and 2,4-DCP precursors. *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 3395–3403.
- [118] M. Gosme, F. Suffert, M.H. Jeuffroy, Intensive versus low-input cropping systems: what is the optimal partitioning of agricultural area in order to reduce pesticide use while maintaining productivity? *Agric. Syst.* 103 (2010) 110–116.
- [119] M. Hamadache, O. Benkortbi, S. Hanini, A. Amrane, L. Khaouane, C. Si Moussa, A Quantitative Structure Activity Relationship for acute oral toxicity of pesticides on rats: Validation, domain of application and prediction. *J. Hazard. Mat.* 303 (2016) 28–40.
- [120] K. Müller, A. Tiktak, T.J. Dijkman, S. Green, B. Clothier, Advances in pesticide risk reduction. *Encycl. Agric. Food Syst.* 1 (2014) 17–34.
- [121] D. Barceló, Occurrence, handling and chromatographic determination of pesticides in the aquatic environment. *A review Analyst* 116 (1991) 681–689.
- [122] O. Oluwole, R.A. Cheke, Health and environmental impacts of pesticide use practices: a case study of farmers in Ekiti State, Nigeria. *Int. J. Agric. Sustain.* 7 (2009) 153–163.
- [123] O. Oukali-Haouchine, E. Barriuso, Y. Mayata, M. Moussaoui, Factors affecting metribuzin retention in Algerian soils and assessment of the risks of contamination. *Environ. Monit. Assess.* 185 (2013) 4107–4115.

- [124] V. Pot, P. Benoit, M.L. Menn, O.M. Eklo, T. Sveistrup, J. Kvaerner, Metribuzin transport in undisturbed soil cores under controlled water potential conditions: experiments and modelling to evaluate the risk of leaching in a sandy loam soil profile. *Pest Manag. Sci.* 67 (2011) 397–407.
- [125] Y. Si, M. Wang, C. Tian, J. Zhou, D. Zhou, Effect of charcoal amendment on adsorption, leaching and degradation of isoproturon in soils. *J. Contam. Hydrol.* 123 (2011) 75–81.
- [126] L. Delgado-Moreno, A. Peña, Sorption/desorption behaviour of sulfonylurea herbicides as affected by the addition of fresh and composted olive cake to soil. *Weed Res.* 48 (2008) 461–469.
- [127] J. Pretty, C. Toulmin, S. Williams, Sustainable intensification in African agriculture. *Int. J. Agric. Sustain.* 9 (2011) 5–24.
- [128] C. Lau, K. Anitole, C. Hodes, D. Lai, A. Pfahles-Hutchens, J. Seed, Perfluoroalkyl acids: a review of monitoring and toxicological findings. *Toxicol. Sci.* 99 (2007) 366–394.
- [129] R. Renner, Growing concern over perfluorinated chemicals. *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 154A–160A.
- [130] L.S. Haug, S. Huber, G. Becher, C. Thomsen, Characterisation of human exposure pathways to perfluorinated compounds – comparing exposure estimates with biomarkers of exposure. *Environ. Int.* 37 (2011) 687–693.
- [131] M. Long, R. Bossi, E.C. Bonefeld-Jørgensen Level and temporal trend of perfluoroalkyl acids in Greenlandic Inuit. *Int. J. Circumpolar Health* 71 (2012) 17998.
- [132] G.W. Olsen, J.M. Burris, D.J. Ehresman, J.W. Froehlich, A.M. Seacat, J.L. Butenhoff, L.R. Zobel, Half-life of serum elimination of perfluorooctanesulfonate, perfluorohexanesulfonate, and perfluorooctanoate in retired fluorochemical production workers. *Environ. Health Perspect.* 115 (2007) 1298–1305.
- [133] H. Nilsson, A. Karrman, H. Westberg, A. Rotander, B. van Bavel, G. Lindstrom. A time trend study of significantly elevated perfluorocarboxylate levels in humans after using fluorinated ski wax. *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 2150–2155.
- [134] R. Loos, R. Carvalho, D.C. António, S. Comero, G. Locoro, S. Tavazzi, B. Paracchini, M. Ghiani, T. Lettieri, L. Blaha, B. Jarosova, S. Voorspoels, K. Servaes, P. Haglund, J. Fick, R.H. Lindberg, D. Schwesig, B.M. Gawlik, EU-wide monitoring survey on emerging polar organic contaminants in wastewater treatment plant effluents. *Water Res.* 47 (2013) 6475–6487.
- [135] J.S.C. Liou, B. Szostek, C.M. DeRito, E.L. Madsen, Investigating the biodegradability of perfluorooctanoic acid. *Chemosphere* 80 (2010) 176–183.
- [136] S. Vaalgamaa, A.V. Vähätalo, N. Perkola, S. Huhtala, Photochemical reactivity of perfluorooctanoic acid (PFOA) in conditions representing surface water. *Sci. Total Environ.* 409 (2011) 3043–3048.
- [137] M.M. Schultz, C.P. Higgins, C.A. Huset, R.G. Luthy, D.F. Barofsky, J.A. Field, Fluorochemical mass flows in a municipal wastewater treatment facility. *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 7350–7357.
- [138] A.M. Becker, S. Gerstmann, H. Frank, Perfluorooctane surfactants in waste waters, the major source of river pollution. *Chemosphere* 72 (2008) 115–121.
- [139] M. Murakami, H. Shinohara, H. Takada, Evaluation of wastewater and street runoff as sources of perfluorinated surfactants (PFSs). *Chemosphere* 74 (2009) 487–493.
- [140] M. Schultz, D. Barofsky, J. Field, Quantitative determination of fluorinated alkyl substances by large-volume-injection LC/MS/MS—characterization of municipal wastewaters. *Environ. Sci. Technol.* 40 (2008) 289–295.

- [141] C. Fei, J.K. McLaughlin, R.E. Tarone, J. Olsen, Perfluorinated chemicals and fetal growth: a study within the Danish National Birth Cohort. *Environ. Health Perspect.* 115 (2007) 1677–1682.
- [142] E.C. Bonefeld-Jørgensen, M. Long, R. Bossi, P. Ayotte, G. Asmund, T. Kruger, M. Ghisari, G. Mulvad, P. Kern, P. Nzulumiki, E. Dewailly, Perfluorinated compounds are related to breast cancer risk in Greenlandic Inuit: a case control study. *Environ. Health* 10 (2011) 88–104.
- [143] E.C. Bonefeld-Jørgensen, M. Long, S.O. Fredslund, R. Bossi, J. Olsen, Breast cancer risk after exposure to perfluorinated compounds in Danish Women: a case-control study nested in the Danish National Birth Cohort. *Cancer Causes Control.* 25 (2014) 1439–1448.
- [144] C. Fei, J.K. McLaughlin, L. Lipworth, J. Olsen, Maternal levels of perfluorinated chemicals and subfecundity. *Hum. Reprod.* 24 (2009) 1200–1205.
- [145] G.B. Post, P.D. Cohn, K.R. Cooper, Perfluorooctanoic acid (PFOA), an emerging drinking water contaminant: a critical review of recent literature. *Environ. Res.* 116 (2012) 93–117.
- [146] L. Ahrens, S. Taniyasu, L.W.Y. Yeung, N. Yamashita, P.K.S. Lam, R. Ebinghaus, Distribution of polyfluoroalkyl compounds in water, suspended particulate matter and sediment from Tokyo Bay, Japan. *Chemosphere* 79 (2010) 266–272.
- [147] L. Ahrens, L.W.Y. Yeung, S. Taniyasu, P.K.S. Lam, N. Yamashita, Partitioning of perfluorooctanoate (PFOA), perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctane sulfonamide (PFOSA) between water and sediment. *Chemosphere* 85 (2011) 731–737.
- [148] V. Barry, A. Winqvist, K. Steenland, Perfluorooctanoic acid (PFOA) exposures and incident cancers among adults living near a chemical plant. *Environ. Health Perspect.* 121 (2013) 1313–1318.
- [149] S.J. Frisbee, A. Shankar, S.S. Knox, K. Steenland, D.A. Savitz, T. Fletcher, A.M. Ducatman, Perfluorooctanoic acid, perfluorooctanesulfonate, and serum lipids in children and adolescents: results from the C8 Health Project. *Arch. Pediatr. Adolesc. Med.* 164 (2010) 860–869.
- [150] J. Lam, E. Koustas, P. Sutton, P.I. Johnson, D.S. Atchley, S. Sen, K.A. Robinson, D.A. Axelrad, T.J. Woodruff, The navigation guide—evidence-based medicine meets environmental health: Integration of animal and human evidence for PFOA effects on fetal growth. *Environ. Health Perspect.* 122 (2014) 1040–1051.
- [151] D. Melzer, N. Rice, M.H. Depledge, W.E. Henley, T.S. Galloway, Association between serum perfluorooctanoic acid (PFOA) and thyroid disease in the U.S. National Health and Nutrition Examination Survey. *Environ. Health Perspect.* 118 (2010) 686–692.
- [152] K. Steenland, S. Tinker, A. Shankar, A. Ducatman, Association of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) with uric acid among adults with elevated community exposure to PFOA. *Environ. Health Perspect.* 118 (2010) 229–233.
- [153] W.J.G.M. Peijnenburg, J. Struijs, Occurrence of phthalate esters in the environment of the Netherlands. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 63 (2006) 204–215.
- [154] X.Z. Meng, Y. Wang, N. Xiang, L. Chen, Z.G. Liu, B. Wu, X. Dai, Y.H. Zhang, Z. Xie, R. Ebinghaus, Flow of sewage sludge-borne phthalate esters (PAEs) from human release to human intake: implication for risk assessment of sludge applied to soil. *Sci. Total Environ.* 476 (2014) 242–249.
- [155] S. Net, R. Sempere, A. Delmont, A. Paluselli, B. Ouddane, Occurrence, fate, behavior and ecotoxicological state of phthalates in different environmental matrices. *Environ. Sci. Technol.* 49 (2015) 4019–4035.
- [156] P. Roslev, K. Vorkamp, J. Aarup, K. Frederiksen, P.H. Nielsen, Degradation of phthalate esters in an activated sludge wastewater treatment plant. *Water Res.* 41 (2007) 969–976.

- [157] M.M.A. Daiem, J. Rivera-Utrilla, R. Ocampo-Perez, J.D. Mendez-Diaz, M. Sanchez-Polo, Environmental impact of phthalic acid esters and their removal from water and sediments by different technologies — a review. *J. Environ. Manag.* 109 (2012) 164–178.
- [158] X.W. Peng, L.J. Feng, X.G. Li, Pathway of diethyl phthalate photolysis in sea-water determined by gas chromatography–mass spectrometry and compound-specific isotope analysis. *Chemosphere* 90 (2013) 220–226.
- [159] J. Sampson, D. de Korte, DEHP-plasticised PVC: relevance to blood services. *Transfus. Med.* 21 (2011) 73–83.
- [160] A. Afshari, L. Gunnarsen, P.A. Clausen, V. Hansen, Emission of phthalates from PVC and other materials. *Indoor Air* 14 (2004) 120–128.
- [161] H. Fromme, T. Lahrz, M. Piloty, H. Gebhart, A. Oddoy, H. Ruden, Occurrence of phthalates and musk fragrances in indoor air and dust from apartments and kindergartens in Berlin (Germany). *Indoor Air* 14 (2004) 188–195.
- [162] M. Fujii, N. Shinohara, A. Lim, T. Otake, K. Kumagai, Y. Yanagisawa, A study on emission of phthalate esters from plastic materials using a passive flux sampler, *Atmos. Environ.* 37 (2003) 5495–5504.
- [163] R.A. Rudel, D.E. Camann, J.D. Spengler, L.R. Korn, J.G. Brody, Phthalates, alkylphenols, pesticides, polybrominated diphenyl ethers, and other endocrine-disrupting compounds in indoor air and dust. *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 4543–4553.
- [164] L.P. Bustamante-Montes, M.A. Hernandez-Valero, D. Flores-Pimentel, M. Garcia-Fabila, A. Amaya-Chavez, D.B. Barr, V.H. Borja-Aburto, Prenatal exposure to phthalates is associated with decreased anogenital distance and penile size in male newborns. *J. Dev. Orig. Health Dis.*, 4 (2013) 300–306.
- [165] P.C. Huang, P.L. Kuo, Y.Y. Chou, S.J. Lin, C.C. Lee, Association between prenatal exposure to phthalates and the health of newborns. *Environ. Int.* 35 (2009) 14–20.
- [166] M. Wittassek, H.M. Koch, J. Angerer, T. Brüning, Assessing exposure to phthalates - the human biomonitoring approach. *Nutr. Food Res.* 55 (2011) 7–31.
- [167] R. Hauser, A.M. Calafat, Phthalates and human health. *Occup. Environ. Med.* 62 (2005) 806–818.
- [168] H.M. Koch, A.M. Calafat, Human body burdens of chemicals used in plastic manufacture. *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.* 364 (2009) 2063–2078.
- [169] H.M. Koch, B. Rossbach, H. Drexler, J. Angerer, Internal exposure of the general population to DEHP and other phthalates — determination of secondary and primary phthalate monoester metabolites in urine. *Environ. Res.* 93 (2003) 177–185.
- [170] M.J. Silva, E. Samandar, J.L. Preau, J.A. Reidy, L.L. Needham, A.M. Calafat, Quantification of 22 phthalate metabolites in human urine. *J. Chromatogr. B Anal. Technol. Biomed. Life Sci.* 860 (2007) 106–112.
- [171] J.P. Amberg-Muller, U. Hauri, U. Schlegel, C. Hohl, B.J. Bruschweiler, Migration of phthalates from soft PVC packaging into shower and bath gels and assessment of consumer risk. *J. Verbr. Lebensm. J. Consum. Prot. Food Saf.* 5 (2010) 429–442.
- [172] European Commission, Ban of phthalates childcare articles and toys, IP/99/829, Brussels, 1999.
- [173] European Commission Directive 2007/19/EC of 30 March 2007 amending Directive 2002/72/EC relating to plastic materials and articles intended to come into contact with food and

Council Directive 85/572/EEC laying down the list of simulants to be used for testing migration of constituents of plastic materials and articles intended to come into contact with foodstuffs, 2007.

[174] P. Ventrice, D. Ventrice, E. Russo, G. De Sarroa, Phthalates: European regulation, chemistry, pharmacokinetic and related toxicity. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 36 (2013) 88–96.

[175] EU/2005/84/EC European Union Directive on Phthalates in Toys and Childcare Articles. Brussels, Belgium, 2005.

[176] CPSIA United States Consumer Product Safety Improvement Act. Section 108. Washington, DC, 2008.

[177] HPA Hazardous Products Act Phthalates Regulations, Ottawa, 2010.

[178] C.A. Snijder, N. Roeleveld, E. te Velde, E.A.P. Steegers, H. Raat, A. Hofman, V.W.V. Jaddoe, A. Burdorf, Occupational exposure to chemicals and fetal growth: the Generation R Study. *Hum. Reprod.* 27 (2012) 910–920.

[179] UNECE Globally Harmonized System of classification and labelling of chemicals (GHS) United Nations, New York and Geneva, 2011.

[180] R. Planello, O. Herrero, J.L. Martinez-Guitarte, G. Morcillo, Comparative effects of butyl benzyl phthalate (BBP) and di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) on the aquatic larvae of *Chironomus riparius* based on gene expression assays related to the endocrine system, the stress response and ribosomes. *Aquat. Toxicol.* 105 (2011) 62–70.

[181] EC REACH Annex XVII. Restrictions on the manufacture, placing on the market and use of certain dangerous substances, preparations and articles, 2007.

[182] EC Regulation (EC) No 1272/2008 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on classification, labelling and packaging of substances and mixtures, amending and repealing Directives 67/548/EEC and 1999/45/EC, and amending Regulation (EC) No 1907/ 2006, 2008.

[183] EC Regulation (EC) No 1223/2009 of the European Parliament and of the Council of 30 November 2009 on cosmetic products, 2009.

[184] J.H. Kim, J. Yun, J.K. Sohng, J.M. Cha, B.C. Choi, H.J. Jeon, S.H. Kim, C.H. Choi, Di(2-ethylhexyl)phthalate leached from medical PVC devices serves as a substrate and inhibitor for the P-glycoprotein. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 23 (2007) 272–278.

[185] A. Covaci, S. Voorspoels, M.A. Abdallah, T. Geens, S. Harrad, R.J. Law, Analytical and environmental aspects of the flame retardant tetrabromobisphenol-A and its derivatives. *J. Chromatogr. A* 1216 (2009) 346–363.

[186] R.J. Law, C.R. Allchin, J. de Boer, A. Covaci, D. Herzke, P. Lepom, S. Morris, J. Tronczynski, C.A. de Wit, Levels and trends of brominated flame retardants in the European environment. *Chemosphere* 64 (2006) 187–208.

[187] K. Zhang, J. Huang, W. Zhang, Y. Yu, S. Deng, G. Yu, Mechanochemical degradation of tetrabromobisphenol A: performance, products and pathway. *J. Hazard. Mater.* 243 (2012) 278–285.

[188] T. Colnot, S. Kacew, W. Dekant, Mammalian toxicology and human exposures to the flame retardant 2,2',6,6'-tetrabromo-4,4'-isopropylidenediphenol (TBBPA): implications for risk assessment. *Arch Toxicol* 88 (2014) 553–573.

[189] R.V. Kuiper, R.F. Canton, P.E.G. Leonards, B.M. Jenssen, M. Dubbeldam, P.W. Wester, M. van den Berg, J.G. Vos, A.D. Vethaak, Long-term exposure of European flounder (*Platichthys flesus*) to

- the flame-retardants tetrabromobisphenol A (TBBPA) and hexabromocyclododecane (HBCD). *Ecotox. Environ. Safe.* 67 (2007) 349–360.
- [190] R.V. Kuiper, E.J. van den Brandhof, P.E.G. Leonards, L.T.M. van der Ven, P.W. Wester, J.G. Vos, Toxicity of tetrabromobisphenol A (TBBPA) in zebrafish (*Danio rerio*) in a partial life-cycle test. *Arch. Toxicol.* 81 (2007) 1–9.
- [191] L.T.M. Van der Ven, T.V. de Kuil, A. Verhoef, C.M. Verwer, H. Lilienthal, P.E.G. Leonards, U.M. Schauer, R.F. Cantón, S. Litens, F.H. De Jong, T.J. Visser, W. Dekant, N. Stern, H. Håkansson, W. Slob, M. Van den Berg, J.G. Vos, A.H. Piersma, Endocrine effects of tetrabromobisphenol-A (TBBPA) in Wistar rats as tested in a one-generation reproduction study and a subacute toxicity study. *Toxicology* 245 (2008) 76–89.
- [192] I.S. Lee, H.H. Kang, U.J. Kim, J.E. Oh, Brominated flame retardants in Korean river sediments, including changes in polybrominated diphenyl ether concentrations between 2006 and 2009, *Chemosphere* 126 (2015) 18–24.
- [193] U.M.D. Schauer, W. Volkel, W. Dekant, Toxicokinetics of tetrabromobisphenol A in humans and rats after oral administration, *Toxicol. Sci.* 91 (2006) 49–58.
- [194] M. Van den Berg, L. Birnbaum, A.T.C. Bosveld, B. Brunström, P. Cook, M. Feeley, J.P. Giesy, A. Hanberg, R. Hasegawa, S.W. Kennedy, T. Kubiak, J.C. Larsen, F.X.R. van Leeuwen, A.K.D. Liem, C. Nolt, R.E. Peterson, L. Poellinger, S. Safe, D. Schrenk, D.E. Tillitt, M. Tysklind, M. Younes, F. Waern, T. Zacharewski, Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife. *Environ. Health Perspect.* 106 (1998) 775–792.
- [195] A. Schecter, T.A. Gasiewicz, Dioxins and Health (2nd ed.), Wiley, Hoboken, NJ, 2003.
- [196] J.S. Weis, A. Candelmo, Pollutants and fish predator/prey behavior: a review of laboratory and field approaches. *Curr. Zool.* 58 (2012) 9–20.
- [197] J.M. Spitsbergen, M.K. Walker, J.R. Olson, R.E. Peterson, Pathologic alterations in early life stages of lake trout, *Salvelinus namaycush*, exposed to 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin as fertilized eggs. *Aquat. Toxicol.* 19 (1991) 41–72.
- [198] P.S.M. Carvalho, D.B. Noltie, D.E. Tillitt, Intra-strain dioxin sensitivity and morphometric effects in swim-up rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Comp. Biochem. Physiol. C Toxicol. Pharmacol.* 137 (2004) 133–142.
- [199] P.S.M. Carvalho, D.E. Tillitt, 2,3,7,8-TCDD effects on visual structure and function in swim-up rainbow trout. *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 6300–6306.
- [200] D. Chollett, K.E. Perez, T.C. King-Heiden, Embryonic exposure to 2,3,7,8-TCDD impairs prey capture by zebrafish larvae. *Environ. Toxicol. Chem.* 33 (2014) 784–790.
- [201] C.M. Couillard, B. Légaré, A. Bernier, Z. Dionne, Embryonic exposure to environmentally relevant concentrations of PCB126 affect prey capture ability of *Fundulus heteroclitus* larvae. *Mar. Environ. Res.* 71 (2011) 257–265.
- [202] C. Rigaud, C.M. Couillard, J. Pellerin, B. Légaré, P.V. Hodson, Applicability of the TCDD-TEQ approach to predict sublethal embryotoxicity in *Fundulus heteroclitus*. *Aquat. Toxicol.* 149 (2014) 133–134.
- [203] P.M. Cook, J.A. Robbins, D.D. Endicott, K.B. Lodge, P.D. Guiney, M.K. Walker, E.W. Zabel, R.E. Peterson, Effects of aryl hydrocarbon receptor-mediated early life stage toxicity on lake trout populations in Lake Ontario during the 20th century. *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 3864–3877.
- [204] T. Todaka, H. Hirakawa, J. Kajiwara, T. Hori, K. Tobiishi, D. Yasutake, D. Onozuka, S. Sasaki, C. Miyashita, E. Yoshioka, M. Yuasa, R. Kishi, T. Iida, M. Furue, Relationship between the

concentrations of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, polychlorinated dibenzofurans, and polychlorinated biphenyls in maternal blood and those in breast milk. *Chemosphere* 78 (2010) 185–192.

[205] T. Colborn, F.S. vom Saal, A.M. Soto, Developmental effects of endocrine-disrupting chemicals in wildlife and humans. *Environ. Health Perspect.* 101 (1993) 378–384.

[206] K.A. Smith, A.J. Brewer, J. Crabb, A. Dauven, A survey of the production and use of animal manures in England and Wales. III. Cattle manures. *Soil Use Manag.* 17 (2001) 77–87.

[207] E. Diamanti-Kandarakis, J.-P. Bourguignon, L.C. Giudice, R. Hauser, G.S. Prins, A.M. Soto, R. Thomas Zoeller, A.C. Gore, Endocrine-disrupting chemicals: an endocrine society scientific statement. *Endocr. Rev.* 30 (2009) 293–342.

[208] S.L. Rees, S. Panesar, M. Steiner, A.S. Fleming, The effects of adrenalectomy and corticosterone replacement on maternal behavior in the postpartum rat. *Horm. Behav.* 46 (2004) 411–419.

[209] D. Shargil, Z. Gerstl, P. Fine, I. Nitsan, D. Kurtzman, Impact of biosolids and wastewater effluent application to agricultural land on steroidal hormone content in lettuce plants. *Sci. Total Environ.* 505 (2015) 357–366.

[210] E. Mylchreest, M. Sar, R.C. Cattley, P.M. Foster, Disruption of androgen-regulated male reproductive development by di(n-butyl) phthalate during late gestation in rats is different from flutamide. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 156 (1999) 81–95.

[211] F.I. Sharara, D.B. Seifer, J.A. Flaws, Environmental toxicants and female reproduction. *Fertil. Steril.* 70 (1998) 613–622.

[212] B.S. McIntyre, N.J. Barlow, P.M. Foster, Androgen-mediated development in the male rat offspring exposed to flutamide in utero: permanence and correlation of early postnatal changes in anogenital distance and nipple retention with malformations in androgen-dependent tissues. *Toxicol. Sci.* 62 (2001) 236–249.

[213] L. Aksglaede, A. Juul, H. Leffers, N.E. Skakkebaek, A.M. Andersson, The sensitivity of the child to sex steroids: possible impact of exogenous estrogens. *Hum. Reprod. Update* 12 (2006) 341–349.

[214] J.S. Fisher, Environmental anti-androgens and male reproductive health: focus on phthalates and testicular dysgenesis syndrome. *Reproduction* 127 (2004) 305–315.

[215] D. Shargil, P. Fine, Z. Gerstl, I. Nitsan, D. Kurtzman, Impact of biosolids and wastewater effluent application to agricultural land on corticosterone content in lettuce plants. *Sci. Total Environ.* 541 (2016) 742–749.

[216] G.J. Mayne, P.A. Martin, C.A. Bishop, H.J. Boermans, Stress and immune responses of nestling tree swallows (*Tachycineta bicolor*) and eastern bluebirds (*Sialia sialis*) exposed to nonpersistent pesticides and p,p'-dichlorodiphenyldichloroethylene in apple orchards of southern Ontario, Canada. *Environ. Toxicol. Chem.* 23 (2004) 2930–2940.

[217] P.J. Barnes, Mechanisms and resistance in glucocorticoid control of inflammation. *J. Steroid Biochem.* 120 (2010) 76–85.

[218] E.P. Kolodziej, J.L. Gray, D.L. Sedlak, Quantification of steroid hormones with pheromonal properties in municipal wastewater effluent. *Environ. Toxicol. Chem.* 22 (2003) 2622–2629.

[219] E.F. Orlando, A.S. Kolok, G.A. Binzick, J.L. Gates, M.K. Horton, C.S. Lambricht, L.E. Gray, A.M. Soto, L.J. Guillette, Endocrine-disrupting effects of cattle feedlot effluent on an aquatic sentinel species, the fathead minnow. *Environ. Health Perspect.* 112 (2004) 353–358.

- [220] E. Epstein, The science of composting, CRC Press, USA, 1997.
- [221] L. Passatore, S. Rossetti, A.A. Juwarkar, A. Massacci, Phytoremediation and bioremediation of polychlorinated biphenyls (PCBs): state of knowledge and research perspectives. *J. Hazard. Mater.* 278 (2014) 189–202.
- [222] G. Muthukumar, A. Arunakumari, A. Mahadevan, Degradation of aromatic compounds by *Rhizobium* spp. *Plant Soil* 69 (1982) 163–169.
- [223] Y.S. Keum, J.S. Seo, Y.T. Hu, Q.X. Li, Degradation pathways of phenanthrene by *Sinorhizobium* sp. C4. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 71 (2006) 935–941.
- [224] S. Poonthirigpun, K. Pattaragulwanit, S. Paengthai, T. Kriangkripipat, K. Juntongjin, S. Thaniyavarn, A. Petsom, P. Pinphanichakarn, Novel intermediates of acenaphthylene degradation by *Rhizobium* sp. strain CU-A1: evidence for naphthalene-1,8-dicarboxylic acid metabolism. *Appl. Environ. Microbiol.* 72 (2006) 6034–6039.
- [225] V. Isidorov, M. Jdanova, Volatile organic compounds from leaves litter. *Chemosphere* 48 (2002) 975–979.
- [226] R. Monson, E. Holland, Biospheric trace gas fluxes and their control over tropospheric chemistry. *Ann. Rev. Ecol. System.* 32 (2001) 547–576.
- [227] R.E. Wheatley, The consequences of volatile organic compound mediated bacterial and fungal interactions. *Anton. Leeuw.* 81 (2002) 357–364.
- [228] A. Smolander, R.A. Ketola, T. Kotiaho, S. Kanerva, K. Suominen, V. Kitunen, Volatile monoterpenes in soil atmosphere under birch and conifers: Effects on soil N transformations. *Soil Biol. Biochem.* 38 (2006) 3436–3442.
- [229] P.D. Stahl, T.B. Parkin, Microbial production of volatile organic compounds in soil microcosms. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 60 (1996) 821–828.
- [230] D. Asensio, J. Penuelas, I. Filella, J. Llusia, On-line screening of soil VOCs exchange responses to moisture, temperature and root presence. *Plant Soil* 291 (2007) 249–261.
- [231] S. Mayrhofer, T. Mikoviny, S. Waldhuber, A.O. Wagner, G. Innerebner, I.H. Franke-Whittle, T.D. Mark, A. Hansel, H. Insam, Microbial community related to volatile organic compound, (VOC) mission in household biowaste. *Environ. Microbiol.* 8 (2006) 1960–1974.
- [232] J.W. Leff, N. Fierer, Volatile organic compound (VOC) emissions from soil and litter samples, *Soil Biol. Biochem.* 40 (2008) 1629–1636.
- [233] E. Pyłka-Gutowska, *Ekologia z ochroną środowiska*, Oświata, Warszawa, 2004.
- [234] A. Liu, F. Ren, W.Y. Lin, J.Y. Wang, A review of municipal solid waste environmental standards with a focus on incinerator residues. *Int. J. Sustain. Built Environ.* 4 (2015) 165–188.
- [235] B. Bilitewski, G. Härdtle, K. Marek, Waste Management, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1997.
- [236] S. Barles, History of Waste Management and The Social and Cultural Representations of Waste. W: M. Agnoletti, E. Johann, S.N. Serner (Red.), World Environmental History, EOLSS Publishers Co Ltd, Storbritannien, 2014, str. 199–226.
- [237] R. Crowell Barbalace The History of Waste: Do you want to be a garbologist? dostępne pod adresem <http://environmentalchemistry.com/yogi/environmental/wastehistory.html> (dostęp dnia 15.04.2016 r.).
- [238] L. Herbert, Centenary history of waste and waste managers in London and south east England, Chartered Institution of Wastes Management (CIWM), dostępne pod adresem

http://www.ciwm.co.uk/web/FILES/About_CIWM/100_yrs_London_and_SE_centre.pdf (dostęp dnia 15.04.2016 r.).

[239] Encyclopedia Britannica school and library subscribers dostępna pod adresem <http://www.britannica.com/technology/solid-waste-management> (dostęp dnia 15.04.2016 r.).

[240] C. Streffer, A. Cansier, Environmental Standards: Combined Exposures and Their Effects on Human Beings and Their Environment, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, NY, 2003.

[241] K. Choma-Moryl, Badania wybranych gruntów spoistych z terenu Dolnego Śląska jako uszczelnień składowisk odpadów komunalnych, Wydawnictwo Uniwersytetu Wrocławskiego, Wrocław, 2004.

[242] J. Fajfer, Jak radzimy sobie z odpadami w Polsce? W: Informator Centrum Doskonałości Badań Środowiska Abiotycznego 12, PIG, Warszawa, 2005.

[243] Krajowy Plan Gospodarki Odpadami 2014, dostępny pod adresem https://www.mos.gov.pl/g2/big/2011_01/d7e07a485c4ea682789a4a5a33b0825b.doc (dostęp dnia 15.04.2016 r.).

[244] Municipal waste generation and treatment, by type of treatment method, Eurostat, dostępny pod adresem <http://ec.europa.eu/eurostat/tgm/refreshTableAction.do?tab=table&plugin=1&pcode=tsdpc240&language=en> (dostęp dnia 15.04.2016 r.).

[245] Poland - The 2010 National Waste Management Plan, Warsaw, December 2006, dostępne pod adresem http://www.mos.gov.pl/g2/big/2009_06/e97e2a07ce29b48c19f462f83_a6bf1a9.pdf (dostęp dnia 15.04.2016 r.).

[246] Uchwała Nr 217 Rady Ministrów z dnia 24 grudnia 2010 r. w sprawie Krajowego planu gospodarki odpadami 2014 (M.P. 2010 nr 101 poz. 1183).

[247] W. Hogland, M. Hogland, M. Marques, Enhanced Landfill Mining: material recovery, energy utilisation and economics in the EU (Directive) perspective. W: Proceedings of the International Academic Symposium on Enhanced Landfill Mining. Molenheide, Belgium, 2010.

[248] B.F. Paap, M.A.J. Bakker, N.K. Hoeksta, H. Oonk, Proceedings of the ICE – Characterisation of landfills using a multidisciplinary approach. *Waste Resour. Manage.* 164 (2011) 31–42.

[249] K. Blumenthal, Environment and Energy, Generation and treatment of municipal waste, Eurostat 31/2011, dostępne pod adresem <http://ec.europa.eu/eurostat/documents/3433488/5579064/KS-SF-11-031-EN.PDF/00c0b3fe-db08-4076-b39a-e92015ce99e0> (dostęp dnia 15.04.2016 r.).

[250] Eurostat, Municipal waste, dostępne pod adresem <http://appsso.eurostat.ec.europa.eu/nui/submitViewTableAction.do> (dostęp dnia 15.04.2016 r.).

[251] R. Cossu, Collection of recyclables does not need demagoguery. *Waste Manage.* 34 (2012) 1561–1563.

[252] F. Büyüksönmez, R. Rynk, T.F. Hess, E. Bechinski, Occurrence, degradation and fate of pesticides during composting: Part II: occurrence and fate of pesticides in compost and composting systems. *Compost Sci. Util.* 8 (2000) 61–81.

[253] R. López, I. Giráldez, A. Palma, M.J. Díaz, Assessment of compost maturity by using an electronic nose, *Waste Manage.* 48 (2016) 174–180.

[254] J. Kannengiesser, K. Sakaguchi-Söder, T. Mrukwa, J. Jager, L. Schebek, Extraction of medium chain fatty acids from organic municipal waste and subsequent production of bio-based fuels, *Waste Manage.* 47 (2016) 78–83.

- [255] H. Ornebjerg, J. Franck, F. Lamers, F. Angotti, R. Morin, M. Brunner, K. Crillesen, J. Skaarup, K. Bojsen, Management of Bottom Ash from WTE Plants, International Solid Waste Association, Denmark, 2006.
- [256] Eurostat, 2015. Renewable Energy Statistics. Dostępne pod adresem http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Renewable_energy_statistics (dostęp dnia 15.04.2016 r.).
- [257] C.M. Huang, W.F. Yang, H.W. Ma, Y.R. Song, The potential of recycling and reusing municipal solid waste incinerator ash in Taiwan. *Waste Manage.* 26 (2006) 979–987.
- [258] European Commission, 2014/0397. Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council amending Directives 2008/98/EC on waste, 94/62/EC on packaging and packaging waste 1999/31/EC on the landfill of waste, 2000/53/EC on end-of-life vehicles, 2006/66/EC on batteries and accumulators and waste batteries and accumulators, and 2012/19/EU on waste electrical and electronic equipment.
- [259] O. Sahimaa, M. Hupponen, M. Horttanainen, J. Sorvari, Method for residual household waste composition studies, *Waste Manage.* 46 (2015) 3–14.
- [260] S.J. Burnley, The use of chemical composition data in waste management planning – a case study. *Waste Manage.* 27 (2006) 327–336.
- [261] H. Sfeir, D.R. Reinhart, P. McCauley-Bell, An evaluation of municipal solid waste composition bias sources. *J. Air Waste Manage. Assoc.* 49 (1999) 1096–1102.
- [262] M.E. Edjabou, M.B. Jensen, R. Götze, K. Pivnenko, C. Petersen, C. Scheutz, T.F. Astrup, Municipal solid waste composition: sampling methodology, statistical analyses, and case study evaluation. *Waste Manage.* 36 (2015) 12–23.
- [263] C. Riber, C. Petersen, T.H. Christensen, Chemical composition of material fractions in Danish household waste. *Waste Manage.* 29 (2009) 1251–1257.
- [264] M. Horttanainen, N. Teirasvuo, V. Kapustina, M. Hupponen, M. Luoranen, The composition, heating value and renewable share of the energy content of mixed municipal solid waste in Finland. *Waste Manage.* 33 (2013) 2680–2686.
- [265] E. Gidarakos, G. Havas, P. Ntzamilis, Municipal solid waste composition determination supporting the integrated solid waste management system in the island of Crete. *Waste Manage.* 26 (2006) 668–679.
- [266] A.A.J. Cornelissen, P.F. Otte, Physical investigation of the composition of household waste in the Netherlands – Results 1993. National Institute for Public Health and the Environment, Bilthoven, Netherlands. 1995.
- [267] K. Hristovski, L. Olson, N. Hild, D. Peterson, S. Burge, The municipal solid waste system and solid waste characterization at the municipality of Veles, Macedonia. *Waste Manage.* 27 (2007) 1680–1689.
- [268] B.G. Iversen, L.B. Pedersen, Sorteringsundersøkelse av husholdningsavfall i Agder. RKR, Kristiansand, Norway, 2004.
- [269] E. den Boer, A. Jędrzak, Z. Kowalski, J. Kulczycka, R. Szpadt, A review of municipal solid waste composition and quantities in Poland. *Waste Manage.* 30 (2010) 369–377.
- [270] L. Dahlén, S. Vukicevic, J.-E. Meijerb, A. Lagerkvist, Comparison of different collection systems for sorted household waste in Sweden. *Waste Manage.* 27 (2007) 1298–1305.

- [271] Swiss Agency for the Environment, Forests and Landscape (SAEFL), A Survey of the Composition of Household Waste 2001/02, Environmental Series No. 356, Bern, Switzerland, 2004.
- [272] S.J. Burnley, A review of municipal solid waste composition in the United Kingdom. *Waste Manage.* 27 (2007) 1274–1285.
- [273] S.J. Burnley, J.C. Ellis, R. Flowerdew, A.J. Poll, H. Prosser, Assessing the composition of municipal solid waste in Wales. *Resour. Conserv. Recycl.* 49 (2007) 264–283.
- [274] Założenia do aktualizacji Krajowego planu gospodarki odpadami, Projekt z dnia 28 lipca 2015 r., Warszawa, 2015. Dostępne pod adresem http://pigo.org.pl/wp-content/uploads/2015/08/1-Zalozenia-aKPGO2014_28.07.2015.pdf (dostęp dnia 15.04.2016 r.).
- [275] D.M. Kargbo, Biodiesel production from municipal sewage sludges. *Energy Fuels* 24 (2010) 2791–2794.
- [276] S.Y. Leong, S.R.M. Kutty, A. Malakahmad, C.K. Tan, Feasibility study of biodiesel production using lipids of *Hermetia illucens* larva fed with organic waste. *Waste Manage.* 47 (2016) 84–90.
- [277] Dyrektywa Rady z dnia 12 grudnia 1991 r. w sprawie odpadów niebezpiecznych (91/689/EWG) - Council Directive 91/689/EEC of 12 December 1991 on hazardous waste.
- [278] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 grudnia 2014 r. w sprawie katalogu odpadów (Dz.U. 2014 poz. 1923).
- [279] K. Kathiresan, Polythene and plastic-degrading microbes in an Indian mangrove soil. *Rev. Biol. Trop.* 51 (2003) 629–633.
- [280] B.J. Alloway, D.C. Ayres, Chemical Principles of Environmental Pollution, 2nd ed, Blackie Academic and Professional, Glasgow, 1997.
- [281] K.A. Wreford, J.W. Atwater, L.M. Lavkulich, The effects of moisture inputs on landfill gas production and composition and leachate characteristics at the Vancouver Landfill Site at Burns Bog. *Waste Manag. Res.* 14 (2000) 386–392.
- [282] G. E. Blight, A. B. Fourie, J. W. F. Morris, L. H. Rohrs, Effects of climate and waste composition on leachate and gas quality: an updated report of work in South Africa. *Waste Manag. Res.* 18 (2000) 393–401.
- [283] Y. Guo, C.J. Huang, H. Zhang, Q.X. Dong, Heavy metal contamination from electronic waste recycling at Guiyu, Southeastern China. *J. Environ. Qual.* 38 (2009) 1617–1626.
- [284] N. Calace, A. Liberatori, B.M. Petronio, M. Pietroletti, Characteristics of different molecular weight fractions of organic matter in landfill leachate and their role in soil sorption of heavy metals. *Environ. Pollut.* 113 (2001) 331–339.
- [285] B.T. Byerley, W.D. Robertson, Remediation of Landfill Leachate Using Infiltration Bed and Reactive Barrier Technology: A Field Study. W: M. Moo-Young, W.A. Anderson, A.M. Chakrabarty (Red.), Environmental Biotechnology: Principles and Applications, Springer-Science+ Business media, B.V., Waterloo, 1996, str. 417–430.
- [286] C. Rosik-Dulewska, Podstawy gospodarki odpadami, PWN, Warszawa, 2002.
- [287] J. Wiszniowski, D. Robert, J. Surmacz-Gorska, K. Miksch, J.V. Weber, Landfill leachate treatment methods: a review. *Environ. Chem. Lett.* 4 (2006) 51–61.
- [288] S. Plotkin, N. M. Ram, Multiple bioassays to assess the toxicity of a sanitary landfill leachate. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 13 (1984) 197–206.
- [289] M. Bae, Y. Park, Biological early warning system based on the responses of aquatic organisms to disturbances: A review. *Sci. Total Environ.* 466–467 (2014) 635–649.

- [290] Dyrektywa 2000/60/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23 października 2000 r. ustanawiająca ramy wspólnotowego działania w dziedzinie polityki wodnej (Dz.U. L 327, 22.12.2000, p.1).
- [291] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/56/WE z dnia 17 czerwca 2008 r. ustanawiająca ramy działań Wspólnoty w dziedzinie polityki środowiska morskiego (Tekst mający znaczenie dla EOG) (Dz. Urz. UE L164/19).
- [292] A. Le Gal, S. Derrien-Courtet, Quality Index of Subtidal Macroalgae (QISubMac): A suitable tool for ecological quality status assessment under the scope of the European Water Framework Directive. *Mar. Pollut. Bull.* 101 (2015) 334–348.
- [293] I. Shahidul, M. Tanaka, Impacts of pollution on coastal and marine ecosystems including coastal and marine fisheries and approach for management: a review and synthesis. *Mar. Pollut. Bull.* 48 (2004) 624–649.
- [294] A.R. Orpin, P.V. Ridd, S. Thomas, K.R.N. Anthony, P. Marshall, J. Oliver, Natural turbidity variability and weather forecasts in risk management of anthropogenic sediment discharge near sensitive environments. *Mar. Pollut. Bull.* 49 (2004) 602–612.
- [295] E. Sanchez, M.F. Colmenarejo, J. Vicente, A. Rubio, M.G. Garcia, L. Travieso, R. Borja, Use of the water quality index and dissolved oxygen deficit as simple indicators of watersheds pollution. *Ecol. Indic.* 7 (2007) 315–328.
- [296] W.H. van der Schalie, T.R. Shedd, M.W. Widder, L.M. Brennan, Response characteristics of an aquatic biomonitor used for rapid toxicity detection. *J. Appl. Toxicol.* 24 (2004) 387–394.
- [297] A. Gerhardt, M.K. Ingram, I.J. Kang, S. Ulitzur, In situ on-line toxicity biomonitoring in water: Recent developments *Environ. Toxicol. Chem.* 25 (2006) 2263–2271.
- [298] B.K. Eriksson, G. Johansson, P. Snoeijs, Long-term changes in the macroalgal vegetation of the inner gullmar Fjord, Swedish Skagerrak coast. *J. Phycol.* 38 (2002) 284–296.
- [299] X. Guinda, J.A. Juanes, A. Puente, The Quality of Rocky Bottoms index (CFR): A validated method for the assessment of macroalgae according to the European Water Framework Directive. *Mar. Environ. Res.* 102 (2014) 3–10.
- [300] L. Airoldi, The effects of sedimentation on rocky coast assemblages. *Oceanogr. Mar. Biol. Annu. Rev.* 41 (2003) 161–236.
- [301] S. Birk, W. Bonne, A. Borja, S. Brucet, A. Courrat, S. Poikane, A. Solimini, W. van de Bund, N. Zampoukas, D. Hering, Three hundred ways to assess Europe's surface waters: an almost complete overview of biological methods to implement the Water Framework Directive. *Ecol. Indic.* 18 (2012) 31–41.
- [302] M. Layhee, A. Sepulveda, A. Ray, G. Mladenka, L.V. Every, Ecological relevance of current water quality assessment unit designations in impaired rivers. *Sci. Total Environ.* 536 (2015) 198–205.
- [303] S. Liou, S. Lo, S. Wang, A generalized water quality index for Taiwan. *Environ. Monit. Assess.* 96 (2004) 35–52.
- [304] F. Nasiri, I. Maqsiid, G. Haunf, N. Fuller, Water quality index: a fuzzy river pollution decision support expert system. *J. Water Resour. Plan. Manag.* 133 (2007) 95–105.
- [305] A.K. Gupta, S.K. Gupta, Rashmi S. Patil, A comparison of water quality indices for coastal water. *J. Environ. Sci. Health* 38 (2003) 2711–2725.
- [306] J.A. Kiddon, J.F. Paul, H.W. Buffum, C.S. Strobel, S. Shale, D. Cobb, B.S. Brown, Ecological condition of US mid-Atlantic estuaries, 1997–1998. *Mar. Pollut. Bull.* 46 (2003) 1224–1244.

- [307] D.K. Jha, M.P. Devi, R. Vidyalakshmi, B. Brindha, N.V. Vinithkumar, R. Kirubakaran, Water quality assessment using water quality index and geographical information system methods in the coastal waters of Andaman Sea, India, *Mar. Pollut. Bull.* 100 (2015) 555–561.
- [308] L. Uusitalo, A. Lehtikoinen, I. Helle, K. Myrberg, An overview of methods to evaluate uncertainty of deterministic models in decision support. *Environ. Model. Softw.* 63 (2015) 24–31.
- [309] R.T. Clarke, M.T. Furse, R.J.M. Gunn, J.M. Winder, J.F. Wright, Sampling variation in macroinvertebrate data and implications for river quality indices. *Freshw. Biol.* 47 (2002) 1735–1751.
- [310] D. Hering, A. Buffagni, O. Moog, L. Sandin, M. Sommerhäuser, I. Stubbauer, C. Feld, R. Johnson, P. Pinto, N. Skoulikidis, P.F.M. Verdonschot, S. Zahrádková, The development of a system to assess the ecological quality of streams based on macroinvertebrates – design of the sampling programme within the AQEM project. *Int. Rev. Hydrobiol.* 88 (2003) 345–361.
- [311] D. Hering, O. Moog, L. Sandin, P.F.M. Verdonschot, Overview and application of the AQEM assessment system. *Hydrobiologia* 516 (2004) 1–20.
- [312] R.T. Clarke, D. Hering, Errors and uncertainty in bioassessment methods – major results and conclusions from the STAR project and their application using STARBUGS. *Hydrobiologia* 566 (2006) 433–439.
- [313] R.T. Clarke, A. Lorenz, L. Sandin, A. Schmidt-Kloiber, J. Strackbein, N.T. Kneebone, P. Haase, Effects of sampling and sub-sampling variation using the STAR-AQEM sampling protocol on the precision of macroinvertebrate metrics. *Hydrobiologia* 566 (2006) 441–459.
- [314] P. Haase, J. Murray-Bligh, S. Lohse, S. Pauls, A. Sundermann, R. Gunn, R. Clarke, Assessing the impact of errors in sorting and identifying macroinvertebrate samples. *Hydrobiologia* 566 (2006) 505–521.
- [315] M. Brinkmann, S. Koglin, B. Eisner, S. Wiseman, M. Hecker, K. Eichbaum, B. Thalmann, S. Buchinger, G. Reifferscheid, H. Hollert, Characterisation of transcriptional responses to dioxins and dioxin-like contaminants in roach (*Rutilus rutilus*) using whole transcriptome analysis. *Sci. Total Environ.* 541 (2016) 412–423.
- [316] C. Goncalves, J.C.G. Esteves da Silva, M.F. Alpendurada, Chemometric interpretation of pesticide occurrence in soil samples from an intensive horticulture area in North Portugal. *Anal. Chim. Acta* 506 (2006) 164–171.
- [317] S. H. Sadeghi, Z. Hazbavi, M. K. Harchegani, Controllability of runoff and soil loss from small plots treated by vinasse-produced biochar, *Sci. Total Environ.* 541 (2016) 483–490.
- [318] R. Lal, Soil degradation by erosion. *Land Degrad. Dev.* 12 (2001) 519–539.
- [319] W.E.H. Blum, Basic concepts: degradation, resilience and rehabilitation. W: R. Lal, W.H. Blum, C. Valentine, B.A. Stewart (Red.), *Methods for assessment of soil degradation*, CRC-Press, USA, 1997, str. 1–16.
- [320] Z.Q. Yuan, K.L. Yu, H. Epstein, C. Fang, J.T. Li, Q.Q. Liu, X.W. Liu, W.J. Gao, F.M. Li, Effects of legume species introduction on vegetation and soil nutrient development on abandoned croplands in a semi-arid environment on the Loess Plateau, China. *Sci. Total Environ.* 541 (2016) 692–700.
- [321] S.S. Andrews, D.L. Karlen, C.A. Cambardella, The soil management assessment framework: a quantitative soil quality evaluation method. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 68 (2004) 1945–1962.
- [322] J.W. Doran, M.R. Zeiss, Soil health and sustainability: managing the biotic component of soil quality. *Appl. Soil Ecol.* 15 (2000) 3–11.

- [323] D. Papamichail, I. Eleftherohorinos, R.F. Williams, F. Gravanis, Critical periods of weed competition in cotton in Greece. *Phytoparasitica* 30 (2002) 105–111.
- [324] W.E.H. Blum, European soil protection strategy. *J. Soil. Sediment.* 3 (2003) 242–242.
- [325] P. Quevauviller, C. Olazabal, Links between the Water Framework Directive, the thematic strategy on soil protection and research trends with focus on pollution issues. *J. Soil. Sediment.* 4 (2003) 243–244.
- [326] L. Gholami, S.H.R. Sadeghi, M. Homaei, Straw mulching effect on splash erosion, runoff and sediment yield from eroded plots. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 77 (2013) 268–278.
- [327] A. McBratney, D.J. Field, A. Koch, The dimensions of soil security. *Geoderma* 213 (2014) 203–213.
- [328] S.S. Andrews, C.R. Carroll, Designing a soil quality assessment tool for sustainable agroecosystem management. *Ecol. Appl.* 11 (2001) 1573–1585.
- [329] V. de Paul Obade, R. Lal, Using meta-analyses to assess pedo-variability under different land uses and soil management in central Ohio, USA. *Geoderma* 232–234 (2014) 56–68.
- [330] A.B. Vega, A.G. Frenich, J.L.M. Vidal, Monitoring of pesticides in agricultural water and soil samples from Andalusia by liquid chromatography coupled to mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta* 538 (2005) 117–127.
- [331] B.P. Louis, N.P.A. Saby, T.G. Orton, E. Lacarce, L. Boulonne, C. Jolivet, C. Ratie, D. Arrouays, Statistical sampling design impact on predictive quality of harmonization functions between soil monitoring networks. *Geoderma* 213 (2014) 133–143.
- [332] EEC Communication of 16 April 2002 from the Commission to the Council, the European Parliament, the Economic and Social Committee and the Committee of the Regions—Towards a Thematic Strategy for Soil Protection (COM/2002/179- COS/2002/2172).
- [333] EEC Proposal for Directive of the European Parliament and of the Council: Establishing a Framework for the Protection of Soil and Amending Directive 2004/35/EC (COM/2006/0232 final - COD 2006/0086).
- [334] EEC Guidance Document No 9188/VI/97-ver. 8, 12.07.2000, Persistence in Soil, Commission of the European Communities, Directorate General for Agriculture, GG VI B II.1.
- [335] S. Nortcliff, Standardisation of soil quality attributes. *Agric. Ecosyst. Environ.* 88 (2002) 161–168.
- [336] B.J. Wienhold, S.S. Andrews, D.L. Karlen, Soil quality: a review of the science and experiences in the USA. *Environ. Geochem. Health* 26 (2004) 89–95.
- [337] C.A. Ditzler, A.J. Tugel, Soil quality field tools of USDA-NRCS soil quality institute. *Agron. J.* 94 (2002) 33–38.
- [338] A. Gobin, P. Campling, J. Deckers, J. Feyen, Quantifying soil morphology in tropical environments methods and application in soil classification. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 64 (2000) 1423–1433.
- [339] M. Cohen, R.S. Mylavarapu, I. Bogrekci, W.S. Lee, M.W. Clark, Reflectance spectroscopy for routine agronomic soil analyses. *Soil Sci.* 172 (2007) 469–485.
- [340] B. Minasny, A.E. Hartemink, Predicting soil properties in the tropics. *Earth Sci. Rev.* 106 (2011) 52–62.
- [341] Y. Qi, J.L. Darilek, B. Huang, Y. Zhao, W. Sun, Z. Gu, Evaluating soil quality indices in an agricultural region of Jiangsu Province, China. *Geoderma* 149 (2009) 325–334.

- [342] R. Marzaioli, R. D'Ascoli, R.A. De Pascale, F.A. Rutigliano, Soil quality in a Mediterranean area of Southern Italy as related to different land use type. *Appl. Soil Ecol.* 44 (2010) 205–212.
- [343] B. Sun, S. Zhou, Q. Zhao, Evaluation of spatial and temporal changes of soil quality based on geostatistical analysis in the hill region of subtropical China. *Geoderma* 115 (2003) 85–99.
- [344] V. de Paul Obade, R. Lal, A standardized soil quality index for diverse field conditions, *Sci. Total Environ.* 541 (2016) 424–434.
- [345] A.B. McBratney, B. Minasny, S.R. Cattle, R.W. Vervoort, From pedotransfer functions to soil inference systems. *Geoderma* 109 (2002) 41–73.
- [346] K.D. Shepherd, M.G. Walsh, Development of reflectance spectral libraries for characterization of soil properties. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 66 (2002) 988–998.
- [347] V. de Paul Obade, R. Lal, J. Chen, Remote sensing of soil and water quality in agroecosystems. *Water Air Soil Pollut.* 224 (2013) 1–27.
- [348] J.C. de Moraes Sá, J. Bürkner dos Santos, R. Lal, A. de Moraes, F. Tivet, M.F. Machado Sá, C. Briedis, A. de Oliveira Ferreira, G. Eurich, A. Farias, T. Friedrich, Soil-specific inventories of landscape carbon and nitrogen stocks under no-till and native vegetation to estimate carbon offset in a subtropical ecosystem. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 77 (2013) 2094–2110.
- [349] U. Stockmann, M.A. Adams, J.W. Crawford, D.J. Field, N. Henakaarchchi, M. Jenkins, B. Minasny, A.B. McBratney, V. de Remy de Courcelles, K. Singh, I. Wheeler, L. Abbott, D.A. Angers, J. Baldock, M. Birde, P.C. Brookes, C. Chenu, J.D. Jastrow, R. Lal, J. Lehmann, A.G. O'Donnell, W.J. Parton, D. Whitehead, M. Zimmermann, The knowns, known unknowns and unknowns of sequestration of soil organic carbon. *Agric. Ecosyst. Environ.* 164 (2013) 80–99.
- [350] I.G. Chong, C.H. Jun, Performance of some variable selection methods when multicollinearity is present. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 78 (2005) 103–112.
- [351] T. Mehmood, K.H. Liland, L. Snipen, S. Saebo, A review of variable selection methods in Partial Least Squares Regression. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 118 (2012) 62–69.
- [352] E.A. Czyż, Ilościowa i przestrzenna charakterystyka podatności na destrukcję gleb użytków rolnych w Polsce, *Inżynieria Rolnicza* R9/3 (2005) 15–22.
- [353] C. Grinand, D. Arrouays, B. Laroche, M.P. Martin, Extrapolating regional soil landscapes from an existing soil map: sampling intensity, validation procedures, and integration of spatial context. *Geoderma* 143 (2008) 180–190.
- [354] M. Lacoste, B. Minasny, A. McBratney, D. Michot, V. Viaud, C. Walter, High resolution 3D mapping of soil organic carbon in a heterogeneous agricultural landscape. *Geoderma* 213 (2014) 296–311.
- [355] S.S. Andrews, D.L. Karlen, J.P. Mitchell, A comparison of soil quality indices methods for vegetable production system in northern California. *Agric. Ecosyst. Environ.* 90 (2002) 25–45.
- [356] B.J. Wienhold, D.L. Karlen, S.S. Andrews, D.E. Stott, Protocol for indicator scoring in the soil management assessment framework (SMAF). *Renew. Agr. Food Syst.* 24 (2009) 260–266.
- [357] S.S. Andrews, J.P. Mitchell, R. Mancinelli, D.L. Karlen, T.K. Hartz, W.R. Horwath, G.S. Pettygrove, K.M. Scow, D.S. Munk, On-farm assessment of soil quality in California's central valley. *Agron. J.* 94 (2002) 12–23.
- [358] M.Z. Qin, J. Zhao, Strategies for sustainable use and characteristics of soil quality changes in urban-rural marginal area: a case study of Kaifeng. *Acta Geogr. Sin.* 55 (2000) 545–554.

- [359] D.L. Karlen, M.D. Tomer, J. Neppel, C.A. Cambardella, A preliminary watershed scale soil quality assessment in north central Iowa, USA. *Soil Tillage Res.* 99 (2008) 291–299.
- [360] D.X. Li, L. Gan, A. Bronja, O.J. Schmitz, Gas chromatography coupled to atmospheric pressure ionization mass spectrometry (GC-API-MS): Review. *Anal. Chim. Acta* 891 (2015) 43–61.
- [361] F.J. Arrebola, S. Cortes Aguado, N. Sánchez-Morito, A. Garrido Frenich, J.L. Martínez Vidal, Pesticide Residue Analysis in Waters by Solid-Phase Microextraction Coupled to Gas Chromatography-Tandem Mass Spectrometry. *Anal. Lett.* 37 (2004) 99–117.
- [362] D.A. Lambropoulou, D.L. Giokas, V.A. Sakkas, T.A. Albanis, M.I. Karayannis, Gas chromatographic determination of 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone and octyldimethyl-p-aminobenzoic acid sunscreen agents in swimming pool and bathing waters by solid-phase microextraction. *J. Chromatogr. A* 967 (2002) 243–253.
- [363] L.N. Williamson, M.G. Bartlett, Quantitative gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry: A review. *Biomed. Chromatogr.* 21 (2007) 664–669.
- [364] M. Farré, M. Petrovic, D. Barceló, Recently developed GC/MS and LC/MS methods for determining NSAIDs in water samples. *Anal. Bioanal. Chem.* 387 (2007) 1203–1214.
- [365] M. Farré, L. Kantiani, M. Petrovic, S. Pérez, D. Barceló, Achievements and future trends in the analysis of emerging organic contaminants in environmental samples by mass spectrometry and bioanalytical techniques. *J. Chromatogr. A* 1259 (2012) 86–99.
- [366] D.A. Lambropoulou, An overview of modern extraction techniques for the determination of organic pollutants in environmental matrices: A review. *Curr. Org. Chem.* 14 (2010) 2247–2267.
- [367] I. Fulara, M. Czaplicka, Methods for determination of polybrominated diphenyl ethers in environmental samples – Review. *J. Sep. Sci.* 35 (2012) 2075–2087.
- [368] K. Kozłowska-Tylingo, J. Namieśnik, T. Górecki, Determination of estrogenic endocrine disruptors in environmental samples-a review of chromatographic methods. *Crit. Rev. Anal. Chem.* 40 (2010) 194–201.
- [369] N. Krone, B.A. Hughes, G.G. Lavery, P.M. Stewart, W. Arlt, C.H.L. Shackleton, Gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) remains a pre-eminent discovery tool in clinical steroid investigations even in the era of fast liquid chromatography tandem mass spectrometry (LC/MS/MS). *J. Steroid Biochem. Mol. Biol.* 121 (2010) 496–504.
- [370] A. Derouiche, M.R. Driss, J.P. Morizur, M.H. Taphanel, Simultaneous analysis of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in water by headspace solid-phase microextraction with gas chromatography–tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1138 (2007) 231–243.
- [371] J.A. González-Pérez, G. Almendros, J.M. de la Rosa, F.J. González-Vila, Appraisal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in environmental matrices by analytical pyrolysis (Py–GC/MS). *J. Anal. Appl. Pyrol.* 109 (2014) 1–8.
- [372] J. Carpinteiro, J.B. Quintana, I. Rodríguez, A.M. Carro, R.A. Lorenzo, R. Cela, Applicability of solid-phase microextraction followed by on-fiber silylation for the determination of estrogens in water samples by gas chromatography–tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1056 (2004) 179–185.
- [373] J. Regueiro, E. Becerril, C. Garcia-Jares, M. Llompart, Trace analysis of parabens, triclosan and related chlorophenols in water by headspace solid-phase microextraction with in situ derivatization and gas chromatography–tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1216 (2009) 4693–4702.

- [374] A. Llop, E. Pocurull, F. Borrull, Automated determination of aliphatic primary amines in wastewater by simultaneous derivatization and headspace solid-phase microextraction followed by gas chromatography–tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1217 (2010) 575–581.
- [375] S. Squadrone, P. Brizio, R. Nespoli, C. Stella, M.C. Abete, Human dietary exposure and levels of polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs), polychlorinated dibenzofurans (PCDFs), dioxin-like polychlorinated biphenyls (DL-PCBs) and non-dioxin-like polychlorinated biphenyls (NDL-PCBs) in free-range eggs close to a secondary aluminum smelter, Northern Italy. *Environ. Pollut.* 206 (2015) 429–436.
- [376] B. Cavaliere, M. Monteleone, A. Naccarato, G. Sindona, A. Tagarelli, A solid-phase microextraction-gas chromatographic approach combined with triple quadrupole mass spectrometry for the assay of carbamate pesticides in water samples. *J. Chromatogr. A* 1257 (2012) 149–157.
- [377] A. Amirav, A. Gordin, M. Poliak, A.B. Fialkov, Gas chromatography-mass spectrometry with supersonic molecular beams. *J. Mass. Spectrom.* 43 (2008) 141–163.
- [378] T. Alon, A. Amirav, Isotope abundance analysis methods and software for improved sample identification with supersonic gas chromatography/mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 20 (2006) 2579–2588.
- [379] R. Adams, Identification of Essential Oil Components By Gas Chromatography/Mass spectrometry. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 16 (2005) 1902–1903.
- [380] T. Čajka, J. Hajšlova, O. Lacina, K. Mastovska, S.J. Lehotay, Rapid analysis of multiple pesticide residues in fruit-based baby food using programmed temperature vaporiser injection-low-pressure gas chromatography-high-resolution time-of-flight mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1186 (2008) 281–294.
- [381] S.E. Stein, D.R. Scott, Optimization and testing of mass spectral library search algorithms for compound identification. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 5 (1994) 859–866.
- [382] A.J. Handley, E.R. Adlard, Gas chromatographic techniques and Applications, Sheffield Academic, London, 2001.
- [383] F. Hernández, T. Portolés, E. Pitarch, F.J. López, Gas chromatography coupled to high-resolution time-of-flight mass spectrometry to analyze trace-level organic compounds in the environment, food safety and toxicology. *Trends Anal. Chem.* 30 (2011) 388–400.
- [384] C.G. Georgakopoulos, A. Vonaparti, M. Stamou, P. Kiouisi, E. Lyris, Y.S. Angelis, G. Tsoupras, B. Wuest, M.W.F. Nielen, I. Panderi, M. Koupparis, Preventive doping control analysis: liquid and gas chromatography time-of-flight mass spectrometry for detection of designer steroids. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 21 (2007) 2439–2446.
- [385] A. Chauhan, M. K. Goyal, P. Chauhan, GC-MS technique and its analytical applications in science and technology. *J. Anal. Bioanal. Tech.* 5 (2014) 222–226.
- [386] C.H. Shackleton Genetic disorders of steroid metabolism diagnosed by mass spectrometry. W: N. Blau, M. Duren, K.M. Gibson (Eds.), Laboratory Guide to the Methods in Biochemical Genetics (1st ed.), Springer, Berlin Heidelberg, 2008, str. 549–605.
- [387] M.P. Caulfield, T. Lynn, M.E. Gottschalk, K.L. Jones, N.F. Taylor, E.M. Malunowicz, C.H.L. Shackleton, R.E. Reitz, D.A. Fisher, The diagnosis of congenital adrenal hyperplasia in the newborn by gas chromatography/mass spectrometry analysis of random urine specimens. *J. Clin. Endocrinol. Metab.* 87 (2002) 3682–3690.

- [388] M. Tankiewicz, J. Namieśnik, W. Sawicki, Analytical procedures for the quality control of pharmaceuticals in terms of residual solvents content – challenges and recent developments. *Trends Anal. Chem.* 80 (2016) 328–344.
- [389] J. Cole, Introducing Auto SRM: MRM Simplicity for High Performance Results, Application Brief No. AB52298, Thermo Fisher scientific: Austin, TX, USA, 2013.
- [390] Y.H. Li, H. Long, F.Q. Zhou, Determination of trace tin by catalytic adsorptive cathodic stripping voltammetry. *Anal. Chim. Acta* 554 (2005) 86–91.
- [391] C. Locatelli, G. Torsi, Simultaneous square wave anodic stripping voltammetric determination of Cr, Pb, Sn, Sb, Cu, Zn in presence of reciprocal interference: application to meal matrices. *Microchem. J.* 78 (2004) 175–180.
- [392] L.B. Allen, P.H. Siitonen, H.C. Thompson, Methods for the determination of arsenic, cadmium, copper, lead, and tin in sucrose, corn syrups, and high-fructose corn syrups by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *J. Agric. Food Chem.* 45 (1997) 162–165.
- [393] L. Perring, M. Basic-Dvorzak, Determination of total tin in canned food using inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy. *Anal. Bioanal. Chem.* 374 (2002) 235–243.
- [394] Z. Yu, J. Sun, M. Jing, X. Cao, F. Lee, X. Wang, Determination of total tin and organotin compounds in shellfish by ICP-MS. *Food Chem.* 119 (2010) 364–367.
- [395] M.A. Belarra, J.M. Anzano, A. Sánchez, I. Lavilla, J.R. Castillo, Determination of tin in samples of polyvinyl chloride by flame and electrothermal atomic absorption spectrophotometry using organic solvents. *Microchem. J.* 41 (1990) 377–383.
- [396] E. Bulska, D. Barańkiewicz, R. Dobrowolski, Atomowa spektrometria absorpcyjna. W: W. Żywnicki, J. Borkowska – Burnecka, E. Bulska, W. Szmyd (Red.), Metody analitycznej spektrometrii atomowej, Malamut, Warszawa, 2010.
- [397] E. Bulska, A. Krata, Instrumentalne metody spektralne stosowane w analizie próbek środowiskowych. W: A. Richling, J. Lechnio (Red.), Wydział Geografii i Studiów Regionalnych Uniwersytetu Warszawskiego, Warszawa, 2005, str. 55–76.
- [398] **A. Melnyk**, J. Namieśnik, L. Wolska, Theory and recent applications of coacervate-based extraction techniques. *Trends Anal. Chem.* 71 (2015) 282–292.
- [399] A. Gaspar, H. Berndt, Thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry (TS-FF-AAS) - a simple method for trace element determination with microsamples in the µg/L concentration range. *Spectrochim. Acta B* 55 (2000) 587–597.
- [400] F.A. Lobo, A.C. Villafranca, A.P. de Oliveira, M. de Moraes, Comparison of metallic and ceramic tubes as atomization cells for tin determination by TS-FF-AAS. *At. Spectrosc.* 28 (2007) 17–23.
- [401] J. Ghedira, E. Chicano-Gálvez, R. Fernández-Cisnal, J. Jebali, M. Banni, L. Chouba, H. Boussetta, J. López-Barea, J. Alhama, Using environmental proteomics to assess pollutant response of *Carcinus maenas* along the Tunisian coast. *Sci. Total Environ.* 541 (2016) 109–118.
- [402] K.K. Barnes, D.W. Kolpin, E.T. Furlong, S.D. Zaugg, M.T. Meyer, L.B. Barber, A national reconnaissance of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States — I) Groundwater. *Sci. Total Environ.* 402 (2008) 192–200.
- [403] M.J. Focazio, D.W. Kolpin, K.K. Barnes, E.T. Furlong, M.T. Meyer, S.D. Zaugg, L.B. Barber, M.E. Thurmand, A national reconnaissance for pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States — II) Untreated drinking water sources. *Sci. Total Environ.* 402 (2008) 201–216.

- [404] D.W. Kolpin, E.T. Furlong, M.T. Meyer, E.M. Thurman, S.D. Zaugg, L.B. Barber, H.T. Buxton, Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999–2000: a national reconnaissance. *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 1202–1211.
- [405] R. Loos, B.M. Gawlik, G. Locoro, E. Rimaviciute, S. Contini, G. Bidoglio, EU-wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters. *Environ. Pollut.* 157 (2009) 561–568.
- [406] R. Loos, G. Locoro, S. Comero, S. Contini, D. Schwesig, F. Werres, P. Balsaa, O. Gans, S. Weiss, L. Blaha, M. Bolchi, B.M. Gawlik, Pan-European survey on the occurrence of selected polar organic persistent pollutants in ground water. *Water Res.* 44 (2010) 4115–4126.
- [407] A. Jurado, E. Vazquez-Sune, J. Carrera, M.L. de Alda, E. Pujades, D. Barcelo, Emerging organic contaminants in groundwater in Spain: A review of sources, recent occurrence and fate in a European context. *Sci. Total Environ.* 440 (2012) 82–94.
- [408] M. Stuart, D. Lapworth, E. Crane, A. Hart, Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater. *Sci. Total Environ.* 416 (2012) 1–21.
- [409] B. Lopez, P. Ollivier, A. Togola, N. Baran, J.P. Ghestem, Screening of French groundwater for regulated and emerging contaminants, *Sci. Total Environ.* 518–519 (2015) 562–573.
- [410] J. Mankiewicz-Boczek, G. Nałecz-Jawecki, A. Drobnińska, M. Kaza, B. Sumorok, K. Izydorczyk, M. Zalewski, J. Sawicki, Application of a microbiotests battery for complete toxicity assessment of rivers, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 71 (2008) 830–836.
- [411] L. Wolska, A. Sagajdakow, A. Kuczyńska, J. Namieśnik, Application of ecotoxicological studies in integrated environmental monitoring: Possibilities and problems. *Trends Anal. Chem.* 26 (2007) 332–344.
- [412] T.M. Traczewska, Biologiczne metody oceny skażenia środowiska, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 2011.
- [413] G. Persoone, B. Marsalek, I. Blinova, A. Törökne, D. Zarina, L. Manusadžianas, G. Nałecz-Jawecki, L. Tofan, N. Stepanova, L. Tothova, B. Kolar, A practical and user-friendly toxicity classification system with microbiotests for natural waters and wastewaters. *Environ. Toxicol.* 18 (2003) 395–402.
- [414] PN-ISO 11269-2: 2001, Jakość gleby. Oznaczanie wpływu zanieczyszczeń na florę glebową. Wpływ związków chemicznych na wschody i wzrost roślin wyższych.
- [415] B.N. Ames, J. Mc Cann, E. Yamasaki, Methods for detecting carcinogens and mutagens with the Salmonella/mammalian-microsome mutagenicity test. *Mutat. Res.* 31 (1975) 347–364.
- [416] Xenometrix, XenoScreenXL YES/YAS, Instrukcja stosowania Dla 4 x 96 punktów danych, Nr kat. N04-231-P.
- [417] I.E. Tothill, A.P.F. Turner, Developments in bioassay methods for toxicity testing in water treatment. *Trends Anal. Chem.* 15 (1996) 178–188.
- [418] M.L. Martin-Diaz, D. Sales, A. DelValls, Toxicokinetic approach for the assessment of endocrine disruption effects of contaminated dredged material using female *Carcinus maenas*. *Ecotoxicology* 17 (2008) 495–503.
- [419] I.J. Allan, B. Vrana, R. Greenwood, G.A. Mills, B. Roig, C. Gonzalez, A “toolbox” for biological and chemical monitoring requirements for the European Union's Water Framework Directive. *Talanta* 69 (2006) 302–322.

- [420] J. Ghedira, J. Jebali, M. Banni, L. Chouba, H. Boussetta, J. López-Barea, J. Alhama, Use of oxidative stress biomarkers in *Carcinus maenas* to assess littoral zone contamination in Tunisia. *Aquat. Biol.* 14 (2011) 87–98.
- [421] J.M. Monserrat, P.E. Martinez, L.A. Geracitano, L.L. Amado, C.M. Martins, G.L. Pinho, I. Soares Chaves, M. Ferreira-Cravo, J. Ventura-Lima, A. Bianchini, Pollution biomarkers in estuarine animals: critical review and new perspectives. *Comp. Biochem. Physiol. C Toxicol. Pharmacol.* 146 (2007) 221–234.
- [422] R. Montes Nieto, T. García-Barrera, J.L. Gómez-Ariza, J. López-Barea, Environmental monitoring of Domingo Rubio stream (Huelva Estuary, SW Spain) by combining conventional biomarkers and proteomic analysis in *Carcinus maenas*. *Environ. Pollut.* 158 (2010) 401–408.
- [423] F. Ricciardi, V. Matozzo, A. Binelli, M.G. Marin, Biomarker responses and contamination levels in crabs (*Carcinus aestuarii*) from the lagoon of Venice: an integrated approach in biomonitoring estuarine environments. *Water Res.* 44 (2010) 1725–1736.
- [424] Z. Bouraoui, M. Banni, L. Chouba, J. Ghedira, C. Clerandau, J. Jebali, J.F. Narbonne, H. Boussetta, Monitoring pollution in Tunisian coasts using a scale of classification based on biochemical markers in worms *Nereis (Hediste) diversicolor*. *Environ. Monit. Assess.* 164 (2010) 691–700.
- [425] E.T. Rodrigues, M.A. Pardal, The crab *Carcinus maenas* as a suitable experimental model in ecotoxicology. *Environ. Int.* 70 (2014) 158–182.
- [426] A. Kuczyńska, L. Wolska, J. Namieśnik, Biotesty – nowe podejście w analityce zanieczyszczeń środowiska. W: W. Wardencki (Red.), Bioanalitika w ocenie zanieczyszczeń środowiska, Centrum Doskonałości Analityki i Monitoringu Środowiska, Gdańsk, 2004, str. 39–64.
- [427] Y. Chen, S. Yu, S. Tang, Y. Li, H. Liu, X. Zhang, G. Su, B. Li, H. Yu, J.P. Giesy, Site-specific water quality criteria for aquatic ecosystems: A case study of pentachlorophenol for Tai Lake, China. *Sci. Total Environ.* 541 (2016) 65–73.
- [428] S. Hellsten, N. Willby, F. Ecke, M. Mjelde, G. Phillips, D. Tierney, Water Framework Directive Intercalibration Technical Report: Northern Lake Macro-phyte Ecological Assessment Methods Report EUR 26513 EN, Publications Office of the European Union, Luxembourg, 2014.
- [429] G. Phillips, A. Lyche-Solheim, B. Skjelbred, U. Mischke, S. Drakare, G. Free, M. Järvi-nen, C. de Hoyos, G. Morabito, S. Poikane, L. Carvalho, A phytoplankton trophic index to assess the status for the Water Framework Directive. *Hydrobiologia* 704 (2013) 75–95.
- [430] S. Poikane, S. Birk, J. Böhmer, L. Carvalho, C. de Hoyos, H. Gassner, S. Hellsten, M. Kelly, A.L. Solheim, M. Olin, K. Pall, G. Phillips, R. Portielje, D. Ritterbusch, L. Sandin, A.K. Schartau, A.G. Solimini, M. van den Berg, G. Wolfram, W. van de Bund, A hitchhiker's guide to European lake ecological assessment and intercalibration. *Ecol. Indic.* 52 (2015) 533–544.
- [431] J. Böhmer, K. Arbaciauskas, R. Benstead, W. Gabriels, G. Porst, B. Reeze, H. Timm, Water Framework Directive Intercalibration Technical Report: Central Baltic Lake Benthic invertebrate ecological assessment methods Report EUR 26504 EN, Publications Office of the European Union, Luxembourg, 2014.
- [432] D. Hering, L. Carvalho, C. Argillier, M. Beklioglu, A. Borja, A.C. Cardoso, H. Duel, T. Ferreira, L. Globevnik, J. Hanganu, S. Hellsten, E. Jeppesen, V. Kodeš, A.L. Solheim, T. Nõges, S. Ormerod, Y. Panagopoulos, S. Schmutz, M. Venohr, S. Birk, Managing aquatic ecosystems and water resources under multiple stress — an introduction to the MARS project. *Sci. Total Environ.* 503–504 (2015) 10–21.

- [433] M. Martinez-Haro, R. Beiras, J. Bellas, R. Capela, J.P. Coelho, I. Lopes, M. Moreira-Santos, A.M. Reis-Henriques, R. Ribeiro, M.M. Santos, J.C. Marques, A review on the Ecological Quality Status assessment in aquatic systems using community based indicators and ecotoxicological tools: what might be the added value of their combination? *Ecol. Indic.* 48 (2015) 8–16.
- [434] W. Sanchez, J.M. Porcher, Fish biomarkers for environmental monitoring within the Water Framework Directive of the European Union. *Trends Anal. Chem.* 28 (2009) 150–158.
- [435] S. Gottardo, E. Semenzin, S. Giove, A. Zabeo, A. Critto, D. de Zwart, A. Ginebreda, P.C. von der Ohe, A. Marcomini, Integrated risk assessment for WFD ecological status classification applied to Llobregat river basin (Spain). Part II — evaluation process applied to five environmental lines of evidence. *Sci. Total Environ.* 409 (2011) 4681–4692.
- [436] P. Palma, L. Ledo, P. Alvarenga, Ecotoxicological endpoints, are they useful tools to support ecological status assessment in strongly modified water bodies? *Sci. Total Environ.* 541 (2016) 119–129.
- [437] K. Ballschmiter, M. Zell, Analysis of polychlorinated biphenyls by capillary gas chromatography. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 302 (1980) 20–31.
- [438] Raport o oddziaływaniu przedsięwzięcia na środowisko dla Przedsięwzięcia: Budowa Zakładu Unieszkodliwiania Odpadów w Gdańsku-Szadółkach, Socotec Polska sp. z o.o., Warszawa, 2009.
- [439] M. Małaczyński, A. Majorkowski, T. Wieszczyński, K. Pomowski, A. Tichbar, K. Łabieniec, Przegląd Ekologiczny dla Składowiska Odpadów Gdańsk Szadółki, Gdańsk, 2002.
- [440] <http://maps.google.pl/> (dostęp dnia 15.04.2016 r.).
- [441] Fundacja ARMAAG, dostępne pod adresem <http://armaag.gda.pl/projekty.htm> (dostęp dnia 15.04.2016 r.).
- [442] Zakład Utylizacyjny Sp. Z o.o. w Gdańsku, dostępne pod adresem <http://zut.com.pl/zut/> (dostęp dnia 15.04.2016 r.).
- [443] A.R. Bakhtiari, M.P. Zakaria, M.I. Yaziz, M.N.H Lajis, X. Bi, M. Shafiee, M. Sakari, Distribution of PAHs and n-alkanes in Klang River surface sediments, Malaysia. *Pertanika J. Sci. Technol.* 18 (2010) 167–179.
- [444] X.C. Wang, S. Sun, H.Q. Ma, Y. Liu, Sources and distribution of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in sediments of Jiaozhou Bay, Qingdao, China. *Mar. Pollut. Bull.* 52 (2006) 129–138.
- [445] G. Mille, L. Asia, M. Guiliano, L. Malleret, P. Doumenq, Hydrocarbons in coastal sediments from the Mediterranean sea (Gulf of Fos area, France). *Mar. Pollut. Bull.* 54 (2007) 566–575.
- [446] P.A. Meyers, R. Ishiwatari, Organic matter accumulation records in lake sediments. W: A. Lerman, D.M. Imboden, J.R. Gat (Red.), Physics and chemistry of lakes, Springer, Berlin, 1995, str. 279–328.
- [447] G. Rieley, R.J. Collier, D.M. Jones, G. Eglinton, The biogeochemistry of Ellesmere Lake, U.K. - I. source correlation of leaf wax inputs to the sedimentary lipid record. *Org. Geochem.* 17 (1991) 901–912.
- [448] J.I. Hedges, F.G. Prahl, Early diagenesis: consequences for applications of molecular biomarkers. W: M.H. Engel, S.A. Macko (Red.), Organic geochemistry: Principles and applications, Plenum Press, New York, 1993, str. 237–253.
- [449] K. Pendoley, Hydrocarbons in Rowley Shelf (Western Australia) oysters and sediments. *Mar. Pollut. Bull.* 24 (1992) 210–215.

- [450] M.C. Kennicutt II, C. Barker, J.M. Brooks, D.A. DeFreitas, G.H. Zhu, Selected organic matter source indicators in the Orinoco, Nile and Changjiang deltas. *Org. Geochem.* 11 (1987) 41–51.
- [451] W.L. Jeng, Aliphatic hydrocarbon concentrations in short sediment cores from the southern Okinawa Trough: Implications for lipid deposition in a complex environment. *Cont. Shelf Res.* 27 (2007) 2066–2078.
- [452] Z.G. Rao, Y. Wu, Z.Y. Zhu, G.D. Jia, A. Henderson, Is the maximum carbon number of long-chain n-alkanes an indicator of grassland or forest? Evidence from surface soils and modern plants. *Chin. Sci. Bull.* 56 (2011) 1714–1720.
- [453] P.A. Cranwell, Lipid geochemistry of sediments from Upton Broad, a small productive lake. *Org. Geochem.* 7 (1984) 25–37.
- [454] P. Oleszczuk, S. Baran, Influence of soil fertilization by sewage sludge on the content of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in crops. *J. Environ. Sci. Health A* 40 (2005) 2085–2103.
- [455] S. Liu, X. Xia, Y. Zhai, R. Wang, T. Liu, S. Zhang, Black carbon (BC) in urban and surrounding rural soils of Beijing, China: spatial distribution and relationship with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Chemosphere* 82 (2011) 223–228.
- [456] E. Weisło, Soil Contamination with Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Poland – a Review. *Pol. J. Environ. Stud.* 7 (1998) 267–272.
- [457] M. Malawska, B. Wilkomirski, An Analysis of Soil and Plant (*Taraxacum Officinale*) Contamination with Heavy Metals and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) In the Area of the Railway Junction Iława Główna, Poland. *Water Air Soil Pollut.* 127 (2001) 339–349.
- [458] **A. Melnyk**, A. Dettlaff, K. Kuklińska, J. Namieśnik, L. Wolska, Concentration and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in surface soil near a municipal solid waste (MSW) landfill. *Sci. Total Environ.* 530–531 (2015) 18–27.
- [459] S.A. Cheema, M.I. Khan, C.F. Shen, X.J. Tang, M. Farooq, L. Chen, C.K. Zhang, Y.X. Chen, Degradation of phenanthrene and pyrene in spiked soils by single and combined plants cultivation. *J. Hazard Mater.* 177 (2010) 384–389.
- [460] J. Rezek, C. der Wiesche, M. Macková, F. Zadražil, T. Macek, Biodegradation of PAHs in longterm contaminated soil cultivated with european white birch (*Betula pendula*) and red mulberry (*Morus rubra*) tree. *Int. J. Phytoremediation* 11 (2009) 66–81.
- [461] R. Vácha, J. Čechmánková, J. Skála, Polycyclic aromatic hydrocarbons in soil and selected plants. *Plant Soil Environ.* 56 (2010) 434–443.
- [462] M.D. Aitken, T.C. Long, Biotransformation, biodegradation and bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons. W: A. Singh, O.P. Ward (Red.), Soil biology, Biodegradation and bioremediation, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2004, str. 83–125.
- [463] M. Kawano, J. Falandysz, B. Brudnowska, T. Wakimoto, Persistent Organochlorine Pesticides and Polychlorinated Biphenyls in Soils in Poland. *Organohalog. Compd.* 39 (1998) 337–342.
- [464] J. Falandysz, M. Kawano, T. Wakimoto, Polychlorinated biphenyls (PCBs) concentration of soil in a former Soviet army base in Poland. *Organohalog. Compd.* 32 (1997) 172–177.
- [465] J. Falandysz, B. Brudnowska, M. Kawano, T. Wakimoto, Polychlorinated Biphenyls and Organochlorine Pesticides in Soils from the Southern Part of Poland. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 40 (2001) 173–178.

- [466] J. Rogowska, L. Wolska, J. Namieśnik, Impacts of pollution derived from ship wrecks on the marine environment on the basis of s/s "Stuttgart" (Polish coast, Europe). *Sci Total Environ.* 408 (2010) 5775–5783.
- [467] H. Budzinski, I. Jones, J. Bellocq, C. Pierrad, P. Garrigues, Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. *Mar. Chem.* 58 (1997) 85–97.
- [468] M. Bixian, F. Jiamo, Z. Gan, L. Zheng, M. Yushun, S. Guoying, W. Xingmin, Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from the Pearl River and Estuary, China: Spatial and temporal distribution and sources. *Appl. Geochem.* 16 (2001) 1429–1445.
- [469] M. Yunker, R. Macdonald, R. Vingarzan, R. Mitchell, D. Goyette, S. Sylvestre, PAHs in the Fraser River basin: A critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Org. Geochem.* 33 (2002) 489–515.
- [470] Z. Guo, T. Lin, G. Zhang, Z. Yang, M. Fang, High-resolution depositional records of polycyclic aromatic hydrocarbons in the central continental shelf mud of the East China Sea. *Environ Sci Technol* 40 (2006) 5304–5311.
- [471] K. Hornbuckle, L. Robertson, Polychlorinated biphenyls (PCBs): sources, exposures, toxicities. *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 2749–2751.
- [472] R.C. Brändli, T.D. Bucheli, S. Ammann, A. Desaulles, A. Keller, F. Blum, W.A. Stahel, Critical evaluation of PAH source apportionment tools using data from the Swiss soil monitoring network. *J. Environ. Monit.* 10 (2008) 1278–1286.
- [473] R.J. De La Torre-Roche, W.Y. Lee, S.I. Campos-Díaz, Soil-borne polycyclic aromatic hydrocarbons in El Paso, Texas: analysis of a potential problem in the United States/Mexico border region. *J. Hazard Mater.* 163 (2009) 946–958.
- [474] D. Plachá, H. Raclavská, D. Matýsek, M.H. Rummeli, The polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations in soils in the Region of Valasske Mezirici, the Czech Republic. *Geochem Trans.* 10 (2009) 12.
- [475] W. Wang, S.L.M. Simonich, M. Xue, J. Zhao, N. Zhang, R. Wang, J. Cao, S. Tao, Concentrations, sources and spatial distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils from Beijing, Tianjin and surrounding areas, North China. *Environ. Pollut.* 158 (2010) 1245–1251.
- [476] M. Tobiszewski, J. Namieśnik, PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. *Environ. Pollut.* 162 (2012) 110–119.
- [477] A. Katsoyiannis, K. Breivik, Model-based evaluation of the use of polycyclic aromatic hydrocarbons molecular diagnostic ratios as a source identification tool. *Environ. Pollut.* 184 (2014) 488–494.
- [478] M. Biterna, D. Voutsas, Polychlorinated biphenyls in ambient air of NW Greece and particulate emissions. *Environ. Int.* 31 (2005) 671–677.
- [479] Y. Tasdemir, M. Odabasi, T.M. Holsen, Measurement of vapor phase deposition of polychlorinated biphenyls (PCBs) using a water surface sampler. *Atmos. Environ.* 39 (2005) 885–897.
- [480] C.J. Galbán-Malagón, S. Del Vento, A. Cabrerizo, J. Dachs, Factors affecting the atmospheric occurrence and deposition of polychlorinated biphenyls in the Southern Ocean. *Atmos. Chem. Phys.* 13 (2013) 12029–12041.
- [481] M. Mandalakis, E.G. Stephanou, Atmospheric concentration characteristics and gas-particle partitioning of PCBs in a rural area of eastern Germany. *Environ. Pollut.* 147 (2007) 211–221.

- [482] B. Żukowska, K. Breivik, F. Wania, Evaluating the environmental fate of pharmaceuticals using a level III model based on poly-parameter linear free energy relationships. *Sci. Total Environ.* 359 (2006) 177–187.
- [483] H.B. Zhang, Y.M. Luo, M.H. Wong, Q.G. Zhao, G.L. Zhang, Concentrations and possible sources of polychlorinated biphenyls in the soils of Hong Kong. *Geoderma* 138 (2007) 244–251.
- [484] A. Pasieczna, Rtęć w glebach obszarów zurbanizowanych Polski, *Przegląd Geologiczny* 60 (2012) 46–58.
- [485] P. Oleszczuk, The toxicity of composts from sewage sludges evaluated by the direct contact tests phytotoxkit and ostracodtoxkit. *Waste Manage.* 28 (2008) 1645–1653.
- [486] B. Kudlak, L. Wolska, J. Namieśnik, Determination of EC50 toxicity data of selected heavy metals toward *Heterocypris incongruens* and their comparison to “direct-contact” and microbiotests. *Environ. Monit. Assess.* 174 (2011) 509–516.
- [487] Y.S. El-Temsah, E.J. Joner, Effects of nano-sized zero-valent iron(nZVI) on DDT degradation in soil and its toxicity to collembola and ostracods. *Chemosphere* 92 (2013) 131–137.
- [488] S. Manzo, A. Rocco, R. Carotenuto, F.D. Picione, M.L. Miglietta, G. Rametta, G. Di Francia, Investigation of ZnO nanoparticles’ ecotoxicological effects towards different soil organisms. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 18 (2011) 756–763.
- [489] M. Matejczyk, G.A. Płaza, G. Nałęcz-Jawecki, K. Ulfig, A. Markowska-Szczupak, Estimation of the environmental risk posed by landfills using chemical, microbiological and ecotoxicological testing of leachates. *Chemosphere* 82 (2011) 1017–1023.

Dorobek naukowy

Publikacje

- **A. Melnyk**, J. Namieśnik, L. Wolska, Theory and recent applications of coacervate-based extraction techniques. *Trends Anal. Chem.* 71 (2015) 282–292. (IF 7,474)
- **A. Melnyk**, A. Dettlaff, K. Kuklińska, J. Namieśnik, L. Wolska, Concentration and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in surface soil near a municipal solid waste (MSW) landfill. *Sci. Total Environ.* 530–531 (2015) 18–27. (IF 4,317)
- **A. Melnyk**, L. Wolska, J. Namieśnik, Coacervative extraction as a green technique for sample preparation for the analysis of organic compounds. *J. Chromatogr. A* 1339 (2014) 1–12. (IF 4,150)
- **A. Melnyk**, K. Kuklińska, L. Wolska, J. Namieśnik, Chemical pollution and toxicity of water samples from stream receiving leachate from controlled municipal solid waste (MSW) landfill. *Environ. Res.* 135 (2014) 253–261. (IF 3,827)

- M. Gołębiowski, A. Urbanek, **A. Oleszczak (Melnik)**, M. Dawgul, W. Kamysz, M.I. Boguś, P. Stepnowski, The antifungal activity of fatty acids of all stages of *Sarcophaga carnaria* L. (Diptera: Sarcophagidae). *Microbiol. Res.* 169 (2014) 279–286. (IF=2,695)
- **A. Melnyk**, L. Wolska, J. Namieśnik, Koacerwacja jako alternatywa dla konwencjonalnych technik ekstrakcji. *Analityka* 4 (2013) 31–37.
- **A. Melnyk**, L. Wolska, J. Namieśnik, Wykorzystanie związków powierzchniowo-czynnych na etapie przygotowania próbek do analizy jako zielona alternatywa dla konwencjonalnych technik ekstrakcyjnych. *Analityka* 4 (2014) 16–23.

Rozdział w wydawnictwie zbiorczym recenzowanym

- K. Kuklińska, **A. Melnyk**, L. Wolska, J. Namieśnik, Składowiska odpadów komunalnych jako źródła emisji zanieczyszczeń do środowiska. W: W. Wardencki (Red.), Jakość powietrza : wpływ na środowisko, Gdańsk, 2013, str. 92–101.
- **A. Oleszczak (Melnik)**, Cuticular lipids of insects as potential biofungicides. W: C. Fijało (Red.), Advances in chemical and Mechanical Engineering, 15th International Symposium of Students and Young Mechanical Engineers: "Advances in chemical and mechanical engineering", Gdansk University of Technology Vol. II, Gdańsk, 2012, str. 93–100.
- M. Gołębiowski, M. Paszkiewicz, M. Popławska, A. Grubba, **A. Oleszczak (Melnik)**, M.I. Boguś, P. Stepnowski, Identyfikacja związków obecnych w lipidach kutykularnych *Calliphora vicina*, *Calliphora vomitoria* i *Sarcophaga carnaria* o potencjalnej aktywności biologicznej. W: Kierunki rozwoju patologii owadów w Polsce, Instytut Badawczy Leśnictwa, Sękocin Stary 2012, str. 300–305.
- **A. Oleszczak (Melnik)**, M. Gołębiowski, Cuticular lipid composition of several different species. W: C. Fijało (Red.), Advances in chemical and Mechanical Engineering, 14th International Symposium of Students and Young Mechanical Engineers: "Advances in chemical and mechanical engineering", Gdansk University of Technology Vol. II, Gdańsk, 2011, str. 139–151.

Książki i skrypty

- **A. Melnyk**, K. Kuklińska, L. Wolska, ABC chromatografii gazowej, Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, Gdańsk, 2014.

- K. Kuklińska, **A. Melnyk**, B. Zabiegała, Spektrometr mas jako detektor chromatograficzny. Połączenie GC-MS, Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, Gdańsk, 2014.

Wystąpienia konferencyjne

- K. Kuklińska, **A. Melnyk**, L. Wolska, J. Namieśnik, Składowiska odpadów komunalnych jako źródła emisji zanieczyszczeń do środowiska, IV Pomorska Konferencja „Jakość Powietrza”, Gdańsk, 05–07 czerwca 2013.
- L. Wolska, K. Kuklińska, **A. Melnyk**, J. Namieśnik, Związki toksyczne i odoroczynne emitowane z obszaru Zakładów Utylizacyjnych, Uciążliwości odorowe, występowanie, zapobieganie, aspekty prawne, Sopot, 16–17 kwietnia 2013.
- A. Oleszczak (Melnyk), A. Szreniawa-Sztajnert, J. Namieśnik, Analityka pozostałości ksenobiotyków w próbkach środowiskowych, 55. Zjazd PTChem i SITPChem, Białystok, 16–20 września 2012.
- **A. Oleszczak (Melnyk)**, Cuticular lipids of insects as potential biofungicides, Advances in chemical and Mechanical Engineering, 15th International Symposium of Students and Young Mechanical Engineers: "Advances in chemical and mechanical engineering" Gdansk University of Technology, Gdańsk, 16–19 maja 2012.
- K. Kuklińska, **A. Oleszczak (Melnyk)**, L. Wolska, J. Namieśnik, Wpływ składowiska odpadów komunalnych na jakość wód powierzchniowych potok, II Krajowe Warsztaty Ekotoksykologiczne "Praktyczne wykorzystanie systemów bioindykacyjnych do oceny toksyczności środowiska i substancji chemicznych", Konstantynów Łódzki, 19–20 kwietnia 2012.
- **A. Oleszczak (Melnyk)**, M. Gołębiowski, Cuticular lipid composition of several different species, Advances in chemical and Mechanical Engineering, 14th International Symposium of Students and Young Mechanical Engineers: "Advances in chemical and mechanical engineering" Gdansk University of Technology, Gdańsk, 5–7 maja 2011.

Plakaty

- **A. Oleszczak (Melnyk)**, K. Kuklińska, L. Wolska, J. Namieśnik, Określenie toksyczności ostrej odcieków ze składowiska odpadów komunalnych, II Krajowe Warsztaty Ekotoksykologiczne „Praktyczne wykorzystanie systemów

bioindykacyjnych do oceny toksyczności środowiska i substancji chemicznych”, Konstantynów Łódzki, 19–20 kwietnia 2012.

- M. Gołębiowski, M. Paszkiewicz, M. Popławska, A. Grubba, **A. Oleszczak (Melnik)**, M.I. Boguś, P. Stepnowski, Identyfikacja związków obecnych w lipidach kutikularnych *Calliphora vicina*, *Calliphora vomitoria* i *Sarcophaga carnaria* o potencjalnej aktywności biologicznej, I Ogólnopolska konferencja z zakresu patologii owadów „Stan obecny i kierunki rozwoju badań z zakresu patologii owadów w Polsce” Instytut Badawczy Leśnictwa, Sękocin Stary, 6–7 marca 2012.
- M. Gołębiowski, M. Paszkiewicz, **A. Oleszczak (Melnik)**, M.I. Boguś, P. Stepnowski, Zastosowanie GC/MS-SIM do analizy lipidów kutikularnych *Sarcophaga carnaria*, III-cie Podlaskie Spotkanie Chromatograficzne, Reymontówka – Kotuń/Chlewiska, 25–28 września 2011.

Stypendia

- stypendium dla wybitnych doktorantów przyznane przez Politechnikę Gdańską, Gdańsk 2014-2015;
- stypendium naukowe ze środków projektu "Rozwój interdyscyplinarnych studiów doktoranckich na Politechnice Gdańskiej w zakresie nowoczesnych technologii", Gdańsk 2014-2015;
- stypendium projakościowe dla doktorantów przyznane przez Politechnikę Gdańską, Gdańsk 2014-2015;
- stypendium projakościowe dla doktorantów przyznane przez Politechnikę Gdańską, Gdańsk 2012-2013;
- stypendium projakościowe dla doktorantów przyznane przez Politechnikę Gdańską, Gdańsk 2011-2012.

Załączniki

Załącznik 1. Wyznaczone parametry uzyskanych krzywych kalibracyjnych oraz wartości liczbowe LOD i LOQ dla poszczególnych związków z grupy WWA oraz PCB.

Analit	Masa jonu głównego	Kalibracja						Liniiowość		LOD	LOQ	Powtarzalność	
		Zakres stężeń [ng/ml]		Współczynniki krzywej kalibracyjnej (y=ax+b)				Współczynnik determinacji R ²				Współczynnik zmienności (CV) dla roztworów wzorcowych	
		I	II	I		II		I	II			[%]	
				a	b	a	b					I	II
[ng/g] [ng/g] I II													
WWA													
Nap	128	2-128	128-8192	1,1734	0,6195	1,0865	0,537	0,9996	0,9992	0,038	0,11	0,31-0,47	0,25-0,42
Acy	152			0,7891	-0,4000	0,8692	-0,5965	0,9982	0,9988	0,14	0,42	0,14-5,0	0,18-4,6
Ace	154			0,5484	-0,1299	0,4416	-0,1163	0,9992	0,9997	0,087	0,26	0,24-1,4	0,30-4,2
Flu	166			0,8505	-0,6137	0,6849	0,5946	0,9977	0,9996	0,091	0,27	1,3-2,2	0,84-3,7
Phe	178			0,552	-0,5246	0,3696	-0,2315	0,9943	0,9988	0,41	1,2	1,6-9,5	1,2-8,4
An	178			1,3375	-0,7553	1,1295	-0,2151	0,9976	0,9998	0,34	1,0	0,76-6,4	0,52-7,2
Fla	202			1,2411	-0,6812	1,1586	-0,9569	0,9973	0,9997	0,44	1,3	3,7-8,1	2,6-7,6
Py	202			1,4775	0,0788	1,2991	-0,7417	0,9998	0,9999	0,53	1,6	0,44-9,8	0,69-8,7
B(a)A	228			0,2356	-0,0523	0,5498	0,1857	0,9995	0,9999	0,50	1,50	1,8-8,7	1,5-9,5
Chy	228			1,481	0,6201	1,122	0,9784	0,9988	0,9998	0,45	1,4	6,4-11	4,8-13
B(b)F	252			0,1444	-0,1094	0,2768	-0,3162	0,9984	0,9997	0,45	1,4	1,9-9,7	1,7-12
B(k)F	252			0,9274	-0,7411	0,6955	-0,3607	0,9980	0,9997	0,63	1,9	2,3-11	2,1-9,8
B(a)P	252			0,402	-0,1985	0,3984	0,4231	0,9950	0,9995	0,11	0,33	1,7-4,9	1,4-5,7
I(123-cd)P	276			0,1975	-0,0706	0,0312	0,0152	0,9964	0,9996	0,35	1,0	2,2-9,4	1,8-8,6
DB(ah)A	278			0,2634	-0,3398	0,0425	0,1696	0,9950	0,9995	1,2	3,7	1,4-11	2,3-14
B(ghi)P	276			0,4163	-0,0012	0,0458	0,0208	0,9989	0,9998	0,42	1,3	3,1-16	3,3-12
PCB													
		2-400		a		b							
PCB#28	258			0,5997		-0,0807		0,9985		0,034	0,10	0,24-3,2	
PCB#52	292			0,4533		-0,0526		0,9978		0,040	0,12	0,58-3,2	
PCB#101	328			0,5314		-0,0735		0,9988		0,028	0,084	0,35-2,8	
PCB#118	328			0,4804		-0,061		0,999		0,025	0,076	0,46-3,5	
PCB#138	362			0,4878		-0,0894		0,9971		0,041	0,12	0,99-3,1	
PCB#153	362			0,5695		-0,0851		0,998		0,037	0,11	0,32-2,4	
PCB#180	396			0,5282		-0,0836		0,9983		0,028	0,083	0,69-2,3	

Załącznik 2. Uzyskane parametry krzywych kalibracyjnych oraz obliczone parametry walidacyjne metodyki oznaczania kadmu i rtęci.

Analit	Kalibracja			Liniiowość	LOD	LOQ	Powtarzalność
	Zakres stężeń	Współczynniki krzywej kalibracyjnej (y=ax+b)		Współczynnik determinacji R ²			Współczynnik zmienności (CV) dla roztworów wzorcowych
		a	b		[ng/g]	[ng/g]	[%]
Cd	0,1-0,7 µg/l	0,1253	0,0009	0,996	3,3	9,9	4,9-7,5
Hg	1-50 ng	0,0031	0,0015	0,999	3,4	10	0,87-3,9

Załącznik 3. Wyniki oznaczania OWO w próbkach gleb.

Próbka	Głębokość [m ppt]	Zawartość węgla [mg/g]	Próbka	Głębokość [m ppt]	Zawartość węgla [mg/g]	Próbka	Głębokość [m ppt]	Zawartość węgla [mg/g]
SS1	0,2	2,8	SS5	0,2	3,7	SS9	2,5	0,57
	0,4	2,4		0,4	3,1		3,0	0,49
	0,6	2,2		0,6	2,5		3,5	0,29
	0,8	2,3		0,8	9,6		4,0	0,60
	1,0	2,4		1,0	3,0		4,5	0,46
	1,5	0,68		1,5	3,8		5,0	0,35
	2,0	0,54		2,0	2,1	SS10	0,2	4,9
	2,5	0,41		2,5	1,5		0,4	2,8
	3,0	0,43		3,0	0,65		0,6	0,82
	3,5	1,0		3,5	1,3		0,8	0,64
	4,0	0,33		0,2	2,4		1,0	0,43
	4,5	0,37		0,4	3,1		1,5	0,39
SS2	5,0	0,52	SS6	0,6	2,3		2,0	0,39
	0,2	7,9		0,8	2,7		2,5	0,52
	0,4	3,0		1,0	2,7		3,0	0,48
	0,6	1,8		1,5	3,8		3,5	0,61
	0,8	2,1		2,0	1,9		4,0	0,69
	1,0	3,4		2,5	0,68		4,5	0,64
	1,5	2,0		3,0	0,71	SS11	0,2	8,6
	2,0	4,1		3,5	0,75		0,4	4,7
	2,5	5,6	SS7	0,2	1,4		0,6	3,9
	3,0	1,6		0,4	1,6		0,8	4,2
	3,5	0,63		0,6	1,8		1,0	3,3
	4,0	0,28		0,8	1,2		1,5	0,86
	4,5	0,31		1,0	0,91		2,0	0,81
	5,0	0,52		1,5	1,0		2,5	0,97
SS3	0,2	4,1		2,0	3,9	SS12	3,0	0,61
	0,4	2,3		2,5	3,1		3,5	0,62
	0,6	7,0	SS8	0,2	15		4,0	0,82
	0,8	9,9		0,4	4,8		0,2	9,1
	1,0	4,2		0,6	1,4		0,4	1,9
	1,5	0,89		0,8	1,5		0,6	0,94
	2,0	0,62		1,0	1,2		0,8	0,87
	2,5	0,83		1,5	0,85		1,0	1,1
	3,0	0,79		2,0	0,55		1,5	0,21
	3,5	1,1		2,5	0,42		2,0	0,21

Załącznik 3. Ciąg dalszy.

SS4	0,2	3,1		3,0	0,37		2,5	0,19
	0,4	2,1		3,5	0,52		3,0	0,24
	0,6	1,3		4,0	0,54		3,5	0,16
	0,8	2,4	SS9	0,2	8,1		4,0	0,44
	1,0	1,9		0,4	4,8		4,5	0,17
	1,5	0,44		0,6	1,2			
	2,0	1,3		0,8	0,84			
	2,5	0,47		1,0	0,99			
	3,0	1,5		1,5	0,57			
	3,5	1,2		2,0	0,78			

Załącznik 4. Stężenia [µg/kg] n-alkanów oznaczonych w próbkach gleb powierzchniowych oraz pobranych z głębokości 0,4 m ppt.

Związek / wskaźnik	0,2 m ppt												0,4 m ppt											
	SS1	SS2	SS3	SS4	SS5	SS6	SS7	SS8	SS9	SS10	SS11	SS12	SS1	SS2	SS3	SS4	SS5	SS6	SS7	SS8	SS9	SS10	SS11	SS12
n-C9	27	20	71	22	539	68	667	38	124	98	332	58	4,2	16	291	77	201	352	347	188	358	159	223	457
n-C10	nd	nd	1,7	nd	7,9	nd	4,6	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1,8	9,2	nd	6,5	6,8	7,1	nd	7,5	nd	nd	5,9
n-C11	4,5	1,8	11	4,2	25	13	20	nd	31	nd	46	nd	1,7	11	37	20	46	37	34	24	10	6,6	nd	5,1
n-C12	60	43	62	29	98	76	112	29	179	52	271	53	25	86	199	71	216	213	158	204	216	175	29	91
n-C13	180	152	185	92	266	292	409	108	494	152	560	179	92	167	524	116	478	620	366	505	533	433	127	253
n-C14	29	44	38	20	34	50	38	nd	90	6,1	46	11	11	17	94	8,0	83	173	31	nd	46	nd	nd	23
n-C15	3,2	10	12	nd	6,4	5,5	5,9	nd	21	nd	nd	nd	nd	nd	23	nd	34	41	3,9	nd	19	nd	nd	nd
n-C16	21	41	47	13	17	45	34	26	96	10	33	nd	18	8,0	72	10	115	159	15	9,1	78	5,3	nd	30
n-C17	2,2	2,5	17	nd	nd	3,0	nd	nd	25	nd	nd	nd	nd	nd	24	nd	73	11	1,6	nd	11	nd	nd	nd
n-C18	nd	52	7,0	24	13	nd	nd	37	127	nd	36	nd	25	11	nd	18	109	nd	nd	32	nd	nd	nd	8,1
n-C19	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	11	17	nd	nd	nd	nd	115	nd	nd	nd	nd	nd	10	16
n-C20	36	nd	52	17	21	47	36	nd	81	25	53	17	26	15	46	23	124	109	16	32	31	26	33	28
n-C21	16	25	19	8,1	7,8	nd	nd	9,1	11	7,1	22	32	10	14	7,4	5,6	57	21	nd	nd	22	nd	28	4,9
n-C22	nd	37	18	nd	3,8	nd	nd	69	nd	nd	nd	nd	nd	5,0	nd	nd	84	nd	nd	nd	nd	29	nd	nd
n-C23	5,6	42	21	4,7	7,4	10	1,5	99	20	16	72	40	10	15	14	7,6	42	21	1,0	6,2	27	9,4	55	nd
n-C24	nd	17	12	4,9	4,1	nd	nd	73	3,2	4,6	23	18	nd	8,6	7,6	nd	37	nd	nd	nd	nd	22	nd	nd
n-C25	2,1	74	47	13	23	22	nd	326	40	38	159	117	23	36	39	16	85	42	4,8	10	55	25	80	14
n-C26	22	22	19	7,2	6,3	27	10	113	19	19	43	21	16	10	27	nd	53	25	10	nd	18	nd	24	11
n-C27	76	166	71	177	127	129	11	402	137	108	527	503	38	59	55	32	175	260	9,1	63	123	49	162	58
n-C28	nd	35	nd	nd	56	nd	nd	18	4,7	64	23	nd	nd	7,5	nd	nd	nd	nd	nd	27	13	34	10	10
n-C29	76	279	91	104	157	235	17	793	257	185	982	241	28	81	51	41	190	437	13	140	331	163	349	21
n-C30	nd	98	28	15	5,0	26	nd	465	68	93	461	125	nd	27	15	3,1	18	66	nd	83	73	56	209	nd
Σn-alkanów	561	1162	830	556	1425	1050	1367	2587	1841	819	3741	1454	328	596	1536	448	2341	2593	1017	1263	2017	1149	1385	1036

Załącznik 5. Stężenie poszczególnych związków z grupy WWA w próbkach gleb.

Analit	Próbka	Stężenie analitu [µg/kg s.m.] w próbce												
		0,2 m ppt	0,4 m ppt	0,6 m ppt	0,8 m ppt	1 m ppt	1,5 m ppt	2 m ppt	2,5 m ppt	3 m ppt	3,5 m ppt	4 m ppt	4,5 m ppt	5 m ppt
Nap	SS1	101	28	55	41	24	11	15	14	9,6	10	9,6	4,4	8,9
Acy		3,7	3,5	1,6	1,8	1,5	1,4	2,1	1,3	1,5	1,3	1,4	1,2	1,2
Ace		45	36	15	12	9,6	6,6	4,9	5,0	7,8	4,6	6,4	5,8	5,2
Flu		50	38	15	21	18	10	11	6,8	12	5,4	5,7	7,0	5,5
Phe		341	470	44	67	124	27	26	17	25	14	19	20	18
An		30	47	3,3	3,6	8,5	1,9	1,6	1,4	1,7	1,4	1,6	1,8	1,6
Fla		256	649	20	28	77	5,6	4,2	2,9	3,9	2,0	2,6	3,9	3,7
Py		193	487	14	21	48	4,0	2,9	1,9	2,6	<LOQ	1,7	2,6	2,5
B(a)A		645	3499	89	113	203	11	8,4	3,9	7,2	2,2	2,2	10	13
Chy		188	740	23	31	50	1,8	1,6	<LOD	1,5	<LOD	<LOD	1,7	2,5
B(b)F		545	6751	258	320	512	23	20	10	22	4,7	6,3	21	26
B(k)F		132	437	22	30	43	3,3	3,6	2,4	3,4	2,1	2,4	3,0	3,9
B(a)P		226	1530	52	54	105	4,1	3,8	2,5	3,4	2,3	2,0	3,7	5,5
I(123-cd)P		173	735	48	47	72	4,8	4,0	2,4	3,5	1,6	1,3	3,8	4,6
DB(ah)A		17	97	6,2	5,9	9,6	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
B(ghi)P		89	325	22	24	33	1,7	1,9	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOQ	1,4	1,7
Σ16WWA		3035	15873	690	821	1339	119	111	71	105	52	62	91	104
Nap	SS2	175	96	60	107	174	60	20	784	27	18	3,3	6,8	9,2
Acy		6,6	1,9	1,7	2,3	3,0	1,9	1,6	3,1	3,0	2,7	1,7	2,0	2,6
Ace		83	10	6,7	7,8	3,6	3,8	1,4	2,4	2,4	1,5	0,7	0,9	1,1
Flu		115	27	24	48	23	16	24	56	33	15	3,4	9,4	14
Phe		236	33	34	55	26	20	53	141	36	29	13	24	54
An		10	1,8	1,4	1,9	1,4	1,6	1,7	2,6	1,7	1,6	1,3	1,6	1,6
Fla		44	3,8	3,8	2,5	2,2	1,8	2,3	2,6	2,0	1,9	1,8	2,1	2,5
Py		46	2,5	2,4	1,7	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
B(a)A		61	9,3	10	3,7	1,7	<LOQ	<LOQ	1,6	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1,6
Chy		30	2,6	2,5	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
B(b)F		95	37	37	18	11	1,5	1,5	8,4	1,5	1,5	1,6	5,9	9,1
B(k)F		25	3,7	3,5	2,8	2,1	<LOQ	<LOQ	2,0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	2,0	2,2
B(a)P		35	5,7	3,3	1,1	2,3	0,9	0,9	2,4	0,9	0,9	1,0	1,1	1,2

Załącznik 5. Ciąg dalszy.

I(123-cd)P		34	6,8	5,3	3,7	2,4	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
DB(ah)A		6,0	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
B(ghi)P		22	3,0	2,7	<LOQ	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Σ16WWA		1024	245	199	256	252	108	106	1006	107	771	28	56	99
Nap	SS3	195	140	279	403	176	259	192	215	273	544	-	-	-
Acy		8,7	2,1	5,1	3,5	5,7	1,3	1,3	1,7	2,3	2,1	-	-	-
Ace		72	10	22	39	12	2,0	1,0	1,8	1,0	1,1	-	-	-
Flu		118	43	44	46	78	25	6,0	31	14	23	-	-	-
Phe		313	210	112	37	359	138	36	365	94	101	-	-	-
An		17	4,2	3,6	1,9	4,4	2,1	1,4	4,1	2,1	2,0	-	-	-
Fla		143	21	27	3,2	8,1	3,9	2,3	7,7	2,9	3,2	-	-	-
Py		113	13	19	2,1	3,8	2,0	<LOQ	2,8	1,6	1,7	-	-	-
B(a)A		560	115	157	9,1	7,1	7,7	2,7	6,9	4,7	6,8	-	-	-
Chy		157	27	38	2,4	1,4	<LOQ	<LOD	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	-	-
B(b)F		752	335	522	47	31	26	10	23	19	30	-	-	-
B(k)F		135	25	29	3,8	3,1	3,1	2,0	2,8	2,5	2,9	-	-	-
B(a)P		240	66	125	6,9	5,0	1,1	2,1	1,1	2,9	1,1	-	-	-
I(123-cd)P		222	59	94	7,8	5,4	4,4	2,1	3,0	2,6	4,2	-	-	-
DB(ah)A		25	8,7	13	<LOQ	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	-	-	-
B(ghi)P		122	27	41	3,2	2,2	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	-	-
Σ16WWA		3193	1107	1531	616	702	476	260	667	423	722	-	-	-
Nap	SS4	55	97	40	126	75	33	114	29	57	73	-	-	-
Acy		5,1	6,3	3,6	6,5	3,1	3,0	5,3	1,6	2,8	2,4	-	-	-
Ace		67	18	8,9	26	10	6,7	40	12	22	24	-	-	-
Flu		109	38	19	44	17	18	92	19	25	35	-	-	-
Phe		261	46	27	52	25	29	138	32	40	68	-	-	-
An		11	3,5	2,7	3,1	2,2	2,6	7,2	2,7	2,9	4,6	-	-	-
Fla		53	14	9,7	4,2	2,8	2,8	4,0	3,2	3,2	3,8	-	-	-
Py		52	12	9,2	6,0	4,0	2,0	5,2	4,9	2,0	2,5	-	-	-
B(a)A		154	41	24	9,0	4,2	4,4	4,4	4,6	3,7	6,4	-	-	-
Chy		81	12	7,5	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	-	-	-
B(b)F		226	109	55	6,0	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	-	-	-

Załącznik 5. Ciąg dalszy.

B(k)F		56	15	9,6	2,5	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	-	-
B(a)P		67	33	20	2,8	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	-	-	-
I(123-cd)P		92	10	3,8	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	-	-
DB(ah)A		16	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	-	-	-
B(ghi)P		63	7,7	1,7	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	-	-	-
Σ16WWA		1368	463	240	287	146	103	412	112	162	222	-	-	-
Nap	SS5	139	318	115	165	35	99	80	48	69	80	-	-	-
Acy		10	10	5,1	20	4,6	8,0	13	2,8	3,2	2,6	-	-	-
Ace		55	63	45	434	15	25	17	16	32	26	-	-	-
Flu		93	86	66	633	36	40	39	19	38	34	-	-	-
Phe		282	171	137	6013	201	60	57	30	44	93	-	-	-
An		19	13	12	599	17	4,4	4,1	2,7	3,7	9,1	-	-	-
Fla		183	119	69	3017	118	13	5,8	4,0	4,6	26	-	-	-
Py		143	101	58	2207	93	12	6,2	3,2	5,6	21	-	-	-
B(a)A		203	<LOD	103	4337	<LOD	30	8,5	3,4	8,9	26	-	-	-
Chy		260	<LOD	109	1153	<LOD	14	<LOQ	<LOQ	<LOD	11	-	-	-
B(b)F		291	282	135	3602	150	72	2,4	5,4	2,4	12	-	-	-
B(k)F		118	113	54	680	48	5,0	<LOQ	2,2	<LOQ	5,3	-	-	-
B(a)P		328	289	165	1439	108	36	1,3	2,6	1,3	14	-	-	-
I(123-cd)P		113	68	34	278	43	9,3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	4,0	-	-	-
DB(ah)A		5,5	6,6	6,7	24	3,8	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	-	-	-
B(ghi)P		135	48	27	149	28	4,0	<LOD	<LOD	<LOD	2,7	-	-	-
Σ16WWA		2378	1688	1140	24750	902	432	234	140	214	369	-	-	-
Nap	SS6	59	18	266	269	96	256	63	18	28	18	-	-	-
Acy		3,9	1,6	1,6	2,0	2,0	3,2	1,5	1,2	1,4	1,2	-	-	-
Ace		22	16	8,6	32	18	44	19	5,9	5,2	11	-	-	-
Flu		30	20	19	38	19	121	26	6,7	3,9	16	-	-	-
Phe		76	36	29	53	42	202	57	15	6,6	33	-	-	-
An		5,8	2,3	1,7	1,9	2,6	4,1	2,1	1,7	1,2	2,0	-	-	-
Fla		49	9,3	6,1	5,9	13	16	3,8	2,1	2,0	2,8	-	-	-
Py		38	7,2	4,1	4,0	8,7	11	2,5	<LOQ	<LOQ	1,8	-	-	-
B(a)A		141	77	40	40	64	108	13	1,8	2,2	5,0	-	-	-

Załącznik 5. Ciąg dalszy.

Chy		52	17	9,1	9,1	15	22	2,3	<LOD	<LOD	<LOD	-	-	-
B(b)F		182	270	125	143	235	333	42	7,8	7,7	16	-	-	-
B(k)F		47	18	9,8	10	16	22	4,4	2,1	2,1	2,9	-	-	-
B(a)P		74	54	24	22	42	64	7,6	2,8	2,0	3,9	-	-	-
I(123-cd)P		66	50	23	27	43	<LOQ	7,9	1,6	1,8	3,3	-	-	-
DB(ah)A		5,6	7,4	3,8	4,5	7,3	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	-	-	-
B(ghi)P		41	23	10	14	19	<LOD	3,6	<LOD	<LOQ	1,4	-	-	-
Σ16WWA		892	627	581	677	642	1208	256	67	64	118	-	-	-
Nap	SS7	115	3,0	72	501	69	90	177	105	-	-	-	-	-
Acy		7,8	7,2	2,6	3,3	1,8	2,0	3,6	2,0	-	-	-	-	-
Ace		32	41	16	24	7,2	2,4	16	18	-	-	-	-	-
Flu		50	87	27	40	14	21	25	20	-	-	-	-	-
Phe		237	231	90	65	38	35	64	51	-	-	-	-	-
An		9,3	10	5,4	1,9	1,8	1,7	3,8	3,7	-	-	-	-	-
Fla		36	81	66	5,9	4,7	2,6	25	27	-	-	-	-	-
Py		37	56	41	4,1	3,2	1,7	18	20	-	-	-	-	-
B(a)A		109	110	319	37	24	5,8	140	215	-	-	-	-	-
Chy		46	22	62	6,6	4,4	<LOD	29	41	-	-	-	-	-
B(b)F		110	266	738	95	56	14	381	570	-	-	-	-	-
B(k)F		56	19	46	6,9	5,7	2,7	25	35	-	-	-	-	-
B(a)P		37	52	140	19	11	3,6	78	123	-	-	-	-	-
I(123-cd)P		49	42	119	17	9,7	3,1	66	97	-	-	-	-	-
DB(ah)A		49	6,5	18	<LOQ	<LOQ	<LOD	11	16	-	-	-	-	-
B(ghi)P		30	17	49	7,5	4,2	<LOQ	30	39	-	-	-	-	-
Σ16WWA		1010	1052	1810	834	254	186	1092	1382	-	-	-	-	-
Nap	SS8	235	97	21	24	42	35	125	29	20	66	58	-	-
Acy		8,6	3,0	2,6	3,3	4,4	1,5	2,4	1,6	2,2	2,1	1,5	-	-
Ace		78	8,1	2,6	4,9	4,4	2,7	6,9	2,0	6,7	23	13	-	-
Flu		92	16	13	21	42	9,3	10	5,2	7,9	24	8,4	-	-
Phe		210	37	46	43	111	24	19	18	30	53	13	-	-
An		14	2,2	2,0	2,0	2,3	1,5	1,5	1,6	1,6	1,8	1,4	-	-
Fla		168	10	3,6	4,0	3,4	2,1	1,9	1,9	2,5	2,0	1,7	-	-

Załącznik 5. Ciąg dalszy.

Py		137	7,1	2,1	2,5	2,0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1,6	<LOQ	<LOQ	-	-
B(a)A		515	36	8,5	9,3	7,2	2,0	<LOQ	<LOD	2,6	1,5	1,7	-	-
Chy		207	9,5	1,7	1,8	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	-	-
B(b)F		933	115	29	28	24	1,6	1,6	1,5	4,7	1,4	1,6	-	-
B(k)F		161	10	4,0	4,1	3,3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	2,0	<LOQ	<LOQ	-	-
B(a)P		267	21	3,7	5,8	4,6	1,0	1,0	1,0	1,8	0,9	1,0	-	-
I(123-cd)P		257	26	6,1	7,1	4,3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	-
DB(ah)A		14	3,8	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	-	-
B(ghi)P		123	11	2,4	1,9	1,9	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	-	-
Σ16WWA		3420	413	149	163	257	81	170	61	83	177	102	-	-
Nap	SS9	977	361	671	328	959	84	913	437	247	302	255	146	39
Acy		33	7,8	5,1	7,6	1,5	2,9	4,8	1,8	1,7	1,3	7,4	3,4	2,9
Ace		261	23	1,8	1,7	1,2	1,4	3,6	1,2	0,9	0,7	2,0	1,4	5,6
Flu		305	61	62	47	22	49	131	22	18	4,9	86	8,8	14
Phe		337	103	147	113	29	435	327	32	75	32	570	50	43
An		14	2,9	2,8	2,5	1,6	4,5	4,3	1,7	2,1	1,6	6,4	1,9	1,9
Fla		127	12	3,0	3,2	2,0	5,2	5,9	2,4	2,6	1,9	6,5	2,1	1,9
Py		91	8,2	<LOQ	1,7	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1,6	<LOQ	<LOQ
B(a)A		282	34	<LOQ	2,6	1,7	<LOQ	2,9	2,5	<LOQ	<LOQ	1,6	<LOQ	<LOQ
Chy		179	12,3	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
B(b)F		361	69	3,4	6,1	2,8	5,2	6,7	2,9	2,0	1,8	3,4	1,7	1,7
B(k)F		112	5,8	1,9	2,0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
B(a)P		226	6,8	1,1	1,0	1,1	1,1	0,9	1,1	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
I(123-cd)P		121	7,6	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
DB(ah)A		3,7	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
B(ghi)P		84	3,1	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Σ16WWA		3514	717	899	517	1021	588	1399	505	350	348	941	217	111
Nap	SS10	128	142	9,0	9,5	7,4	9,9	6,0	5,1	5,0	8,8	14	52	-
Acy		12	2,5	1,3	1,6	1,9	2,3	1,5	1,6	1,5	1,4	2,6	2,7	-
Ace		55	19	3,4	5,4	5,1	5,3	3,1	3,6	6,1	3,8	7,3	14	-
Flu		85	27	5,9	12	11	12	4,6	5,9	5,7	4,6	14	19	-
Phe		264	54	11	21	19	23	9,3	21	13	11	86	41	-

Załącznik 5. Ciąg dalszy.

An		9,5	2,8	1,6	1,6	1,7	1,6	1,3	1,7	1,5	1,4	4,1	2,0	-
Fla		53	22	1,9	2,0	2,0	1,7	1,8	1,9	2,2	1,9	6,3	2,8	-
Py		54	16	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	2,7	<LOQ	-
B(a)A		103	35	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	2,2	2,4	3,7	3,8	-
Chy		46	15	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	-
B(b)F		143	43	1,6	1,6	1,5	1,4	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	-
B(k)F		67	7,4	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-
B(a)P		20	14	1,0	1,0	1,0	0,9	1,0	1,0	1,0	0,9	1,0	1,0	-
I(123-cd)P		25	5,3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-
DB(ah)A		58	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	-
B(ghi)P		12	2,5	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	-
Σ16WWA		1135	408	37	55	51	58	30	43	39	38	143	139	-
Nap	SS11	1103	303	339	375	249	1043	1006	23	436	535	361	-	-
Acy		17	2,7	4,7	5,3	3,9	1,4	1,4	3,2	1,1	6,8	4,5	-	-
Ace		37	2,3	2,7	3,5	3,2	1,7	1,8	1,0	1,1	1,7	1,3	-	-
Flu		100	59	32	42	24	119	117	28	44	87	74	-	-
Phe		193	69	36	40	35	164	144	64	39	180	99	-	-
An		8,5	2,2	2,0	1,8	1,7	3,2	3,2	2,0	2,1	3,3	2,5	-	-
Fla		38	8,7	5,2	2,8	3,4	2,8	2,5	4,2	3,1	3,8	4,0	-	-
Py		40	5,3	3,4	1,8	2,0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1,8	-	-
B(a)A		37	<LOQ	6,5	1,8	3,2	1,9	<LOQ	2,7	4,3	1,8	5,3	-	-
Chy		22	<LOD	1,7	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	-	-
B(b)F		59	23	10	5,7	3,6	3,2	4,4	2,7	1,8	5,0	5,3	-	-
B(k)F		27	3,9	2,8	2,0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1,9	<LOQ	2,1	2,0	-	-
B(a)P		3,4	1,1	1,1	1,0	1,0	1,1	1,0	1,0	1,1	1,1	1,1	-	-
I(123-cd)P		12	2,7	2,5	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	-
DB(ah)A		23	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	-	-
B(ghi)P		10	1,3	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	-	-
Σ16WWA		1730	484	450	482	330	1342	1281	134	534	827	562	-	-
Nap	SS12	199	218	474	114	723	64	2,4	27	115	20	179	3,7	-
Acy		10	3,4	2,3	8,9	34	2,9	1,3	7,3	3,2	2,4	13	1,5	-
Ace		54	6,0	5,6	12	52	10	1,7	3,3	43	32	84	2,9	-

Załącznik 5. Ciąg dalszy.

Flu	111	126	169	238	229	22	2,4	21	47	50	113	6,9	-
Phe	194	192	118	629	147	42	6,7	40	55	40	138	23	-
An	9,2	7,5	9,6	17	5,9	3,5	2,0	4,4	6,0	4,5	8,5	3,2	-
Fla	52	18	3,5	17	4,6	3,0	2,2	4,0	3,3	2,7	5,2	2,5	-
Py	38	12	2,0	7,3	2,8	4,6	1,6	5,9	5,0	1,8	3,0	1,8	-
B(a)A	50	18	3,4	10	8,5	3,9	2,9	9,0	2,4	1,8	8,2	<LOD	-
Chy	62	9,1	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	-
B(b)F	85	39	1,6	2,1	1,5	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	-
B(k)F	28	6,4	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-
B(a)P	56	16	1,0	1,2	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	-
I(123-cd)P	21	<LOQ	,LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-
DB(ah)A	3,7	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	-
B(ghi)P	16	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	-
Σ16WWA	989	671	790	1057	1209	1589	26	125	283	159	556	48	-

Załącznik 6. Stężenie poszczególnych związków z grupy PCB w próbkach gleb.

Analit	Próbka	Stężenie analitu [ng/kg s.m.] w próbce												
		0,2 m ppt	0,4 m ppt	0,6 m ppt	0,8 m ppt	1 m ppt	1,5 m ppt	2 m ppt	2,5 m ppt	3 m ppt	3,5 m ppt	4 m ppt	4,5 m ppt	5 m ppt
PCB#28	SS1	658	293	197	420	287	227	326	238	106	191	<LOQ	287	219
PCB#52		552	352	227	329	190	169	185	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	186	149
PCB#101		814	426	292	225	288	<LOQ	91	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
PCB#118		846	433	271	188	383	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	86
PCB#138		1037	404	291	245	343	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
PCB#153		935	313	270	265	284	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
PCB#180		665	117	106	124	109	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Σ7PCB		5508	2339	1655	1797	1884	396	602	238	106	191	-	473	453
PCB#28	SS2	1292	709	628	561	489	352	525	582	335	403	327	673	416
PCB#52		583	175	163	197	189	152	172	178	142	129	125	146	131
PCB#101		386	96	<LOQ	89	<LOQ	<LOQ	<LOQ	84	<LOQ	103	<LOQ	<LOQ	<LOQ
PCB#118		326	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
PCB#138		460	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
PCB#153		355	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
PCB#180		444	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Σ7PCB		3845	980	791	847	678	505	698	844	476	636	452	819	548
PCB#28	SS3	740	374	517	462	555	560	446	596	468	451	-	-	-
PCB#52		417	188	251	200	253	205	151	192	184	198	-	-	-
PCB#101		336	110	129	<LOQ	97	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	-	-
PCB#118		361	97	110	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	-	-
PCB#138		462	159	157	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	-	-
PCB#153		275	178	190	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	-	-
PCB#180		490	184	171	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	-	-
Σ7PCB		3083	1290	1524	662	904	765	597	788	652	650	-	-	-
PCB#28	SS4	1059	372	324	291	324	451	480	310	309	207	-	-	-
PCB#52		557	149	<LOQ	128	149	148	169	<LOQ	126	<LOQ	-	-	-
PCB#101		386	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	-	-
PCB#118		394	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	-	-
PCB#138		501	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	-	-

Załącznik 6. Ciąg dalszy.

PCB#153		426	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	-	-	-
PCB#180		609	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	-	-	-
Σ7PCB		3934	521	324	419	473	599	649	310	435	207	-	-	-
PCB#28	SS5	551	232	385	377	359	247	393	272	722	262	-	-	-
PCB#52		461	262	544	368	666	128	150	120	201	<LOQ	-	-	-
PCB#101		349	203	100	208	143	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	-	-
PCB#118		471	151	85	210	262	<LOQ	<LOQ	<LOD	<LOQ	<LOD	-	-	-
PCB#138		341	986	164	470	131	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	-	-	-
PCB#153		238	956	187	521	209	<LOQ	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOQ	-	-	-
PCB#180		438	976	156	447	211	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	-	-	-
Σ7PCB		2848	3766	1620	2600	1981	375	544	392	923	262	-	-	-
PCB#28	SS6	633	415	290	370	298	371	271	225	229	212	-	-	-
PCB#52		433	180	140	178	188	216	130	121	125	152	-	-	-
PCB#101		384	138	131	139	146	226	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	-	-
PCB#118		354	124	108	113	114	200	76	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	-	-
PCB#138		548	306	228	324	314	474	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	-	-
PCB#153		484	348	264	369	373	540	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	-	-
PCB#180		697	390	296	441	458	593	96	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	-	-
Σ7PCB		3533	1901	1457	1935	1891	2620	573	346	355	364	-	-	-
PCB#28	SS7	3033	179	166	193	222	100	153	128	-	-	-	-	-
PCB#52		1062	130	130	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	-	-	-	-
PCB#101		1307	187	186	<LOQ	<LOQ	<LOQ	99	154	-	-	-	-	-
PCB#118		1154	169	159	<LOQ	<LOQ	<LOQ	126	94	-	-	-	-	-
PCB#138		1996	313	460	<LOQ	<LOQ	<LOD	202	289	-	-	-	-	-
PCB#153		2086	373	547	118	<LOQ	<LOQ	199	312	-	-	-	-	-
PCB#180		1424	387	706	112	<LOQ	<LOQ	178	252	-	-	-	-	-
Σ7PCB		12062	1737	2354	423	222	100	957	1228	-	-	-	-	-
PCB#28	SS8	511	185	190	266	<LOQ	210	<LOQ	160	184	137	161	-	-
PCB#52		336	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	-
PCB#101		324	<LOQ	<LOQ	88	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	-
PCB#118		303	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	-

Załącznik 6. Ciąg dalszy.

PCB#138		338	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	-	-
PCB#153		250	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOQ	<LOQ	<LOD	<LOQ	-	-
PCB#180		409	<LOD	<LOQ	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	-	-
Σ7PCB		2471	185	190	354	-	210	-	160	184	137	161	-	-
PCB#28	SS9	840	176	230	112	125	215	290	181	211	<LOQ	164	133	<LOQ
PCB#52		452	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
PCB#101		331	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOD
PCB#118		312	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOD	<LOQ	<LOD
PCB#138		283	<LOQ	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
PCB#153		201	<LOQ	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD
PCB#180		362	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Σ7PCB		2782	176	230	112	125	215	290	181	211	-	164	133	-
PCB#28	SS10	1449	246	143	279	186	187	200	166	143	143	157	168	-
PCB#52		730	141	<LOQ	206	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-
PCB#101		563	<LOQ	<LOQ	117	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-
PCB#118		1654	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOD	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-
PCB#138		420	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOD	<LOQ	<LOD	-
PCB#153		341	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOD	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-
PCB#180		409	<LOQ	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	-
Σ7PCB		5565	386	143	602	186	187	200	166	143	143	157	168	-
PCB#28	SS11	2162	288	172	183	200	249	276	338	256	410	292	-	-
PCB#52		656	151	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	153	<LOQ	146	<LOQ	-	-
PCB#101		395	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	88	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	-
PCB#118		444	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	-
PCB#138		376	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOQ	<LOQ	-	-
PCB#153		297	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOQ	<LOQ	-	-
PCB#180		383	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	-	-
Σ7PCB		4713	438	172	183	200	249	276	579	256	556	292	-	-
PCB#28	SS12	696	398	372	229	357	266	249	227	284	304	411	306	-
PCB#52		376	146	124	120	150	123	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	146	<LOQ	-
PCB#101		409	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-

Załącznik 6. Ciąg dalszy.

PCB#118	318	<LOQ	<LOD	<LOQ	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-
PCB#138	660	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOQ	-
PCB#153	734	<LOQ	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD	-
PCB#180	997	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	-
Σ7PCB	4190	544	496	349	507	390	249	227	284	304	557	306	-

Załącznik 7. Wyniki oznaczania rtęci w próbkach gleb.

Próbka	Głębokość [m ppt]	Stężenie Hg [ng/g]	Próbka	Głębokość [m ppt]	Stężenie Hg [ng/g]	Próbka	Głębokość [m ppt]	Stężenie Hg [ng/g]
SS1	0,2	18	SS5	0,2	35	SS9	2,5	12
	0,4	11		0,4	27		3,0	10
	0,6	15		0,6	32		3,5	<LOQ
	0,8	14		0,8	24		4,0	<LOQ
	1,0	14		1,0	18		4,5	<LOQ
	1,5	13		1,5	22		5,0	<LOQ
	2,0	<LOQ		2,0	15	SS10	0,2	18
	2,5	10		2,5	13		0,4	15
	3,0	<LOQ		3,0	12		0,6	14
	3,5	10		3,5	14		0,8	15
	4,0	<LOQ	SS6	0,2	28		1,0	12
	4,5	<LOQ		0,4	32		1,5	12
	5,0	<LOQ		0,6	26		2,0	10
SS2	0,2	15		0,8	18		2,5	10
	0,4	17		1,0	18		3,0	10
	0,6	14		1,5	16		3,5	<LOQ
	0,8	11		2,0	14		4,0	<LOQ
	1,0	14		2,5	11		4,5	<LOQ
	1,5	12		3,0	10	SS11	0,2	15
	2,0	13	SS7	3,5	10		0,4	13
	2,5	<LOQ		0,2	17		0,6	10
	3,0	11		0,4	12		0,8	11
	3,5	10		0,6	15		1,0	10
	4,0	<LOQ		0,8	13		1,5	<LOQ
	4,5	10		1,0	18		2,0	<LOQ
	5,0	<LOQ		1,5	13		2,5	<LOQ
SS3	0,2	14		2,0	10		3,0	<LOQ
	0,4	14		2,5	<LOQ		3,5	<LOQ
	0,6	16	SS8	0,2	21		4,0	<LOQ
	0,8	14		0,4	19	SS12	0,2	17
	1,0	15		0,6	10		0,4	14
	1,5	12		0,8	17		0,6	15
	2,0	10		1,0	24		0,8	17
	2,5	10		1,5	27		1,0	13
	3,0	<LOQ		2,0	14		1,5	11
	3,5	<LOQ		2,5	10		2,0	<LOQ
SS4	0,2	19		3,0	<LOQ		2,5	<LOQ
	0,4	15	SS9	3,5	<LOQ		3,0	10
	0,6	17		4,0	<LOQ		3,5	<LOQ
	0,8	13		0,2	20		4,0	<LOQ
	1,0	16		0,4	18		4,5	<LOQ
	1,5	14		0,6	16			
	2,0	13		0,8	17			
	2,5	11		1,0	17			
	3,0	<LOQ		1,5	13			
	3,5	<LOQ		2,0	15			