



# Trwałość wybranych WWA w osadach ściekowych deponowanych w środowisku

Maria Włodarczyk-Makuła\*

## Wprowadzenie

Zgodnie z Rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady Unii Europejskiej WE 850/2004 opartej na Konwencji Sztokholmskiej wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) zalicza się do trwałych zanieczyszczeń organicznych (TZO) [1]. Wymieniane są także na liście priorytetowych zanieczyszczeń dla środowiska wodnego w Dyrektywie Wodnej oraz w polskich przepisach prawnych [2,3]. Mimo tego, że uważane są za trudno rozkładalne, w zmiennych warunkach środowiska możliwa jest ich degradacja. Efektywność rozkładu zależy od budowy węglowodoru, obecności mikroorganizmów i ich zdolności do biodegradacji oraz warunków panujących w środowisku (np. promieniowanie UV, temperatura, zawartość wody, wartość potencjału redox, obecność tlenu) [4,5,6].

Osady ściekowe odprowadzane z oczyszczalni ścieków mogą być przyrodniczo wykorzystywane jako czynniki glebotwórcze do poprawy warunków zdegradowanych terenów [7]. W polskich przepisach prawnych stosowanie osadów w rolnictwie jest ogra-

niczone głównie z powodu obecności w nich wybranych metali ciężkich i organizmów patogennych [8]. Propozycja zmiany Dyrektywy Europejskiej w zakresie rolniczego stosowania osadów dotyczy wprowadzenia dopuszczalnych stężeń wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) obok innych zanieczyszczeń organicznych [9]. Dlatego obecność tych związków w osadach i określenie trwałości w warunkach środowiska jest aktualnym tematem badawczym. Trwałość związków chemicznych często określa się poprzez wyznaczenie czasu połowicznego rozpadu. W literaturze tylko nieliczne publikacje dotyczą badań nad wyznaczeniem tego wskaźnika dla WWA. Badano pod tym względem głównie gleby lub mieszaninę gleb z osadami i dla tych matryc czas połowicznego rozpadu WWA był odpowiednio w granicach od 15 do 408 dób i od 3 do 3111 dób [10,11]. We wcześniejszych badaniach Autora wyznaczono czas połowicznego rozpadu dla węglowodorów rakotwórczych obecnych w osadach ściekowych oraz dodatkowo wprowadzanych do osadów

w postaci mieszaniny standardowej. Wyniki tych badań wskazały, że trwałość WWA zależy od aktywności mikroorganizmów i od tego czy zostały wprowadzone do osadów w sposób zamierzony czy ich występowanie związane było z wcześniejszą adsorpcją na zawiesinie. Wartości czasu połowicznego rozpadu węglowodorów rakotwórczych w osadach przechowywanych 4 miesiące wahały się od 17 do 126 dób w osadach pobranych z oczyszczalni oraz od 32 do 2048 dób w osadach nieaktywnych biologicznie [12]. Celem badań było porównanie zmian stężenia wybranych (2,- i 3-pierścieniowych) WWA w składowanych osadach, w których zachowano typową dla osadów mikroflorę, jak i w osadach, w których nastąpiło zahamowanie ich aktywności biologicznej. Trwałość WWA opisano poprzez wyznaczenie czasu połowicznego rozpadu.

## Materiały

Badania prowadzono z wykorzystaniem osadów ściekowych pobranych z miejskiej oczyszczalni ścieków (z rejonu Śląska), do której doprowadzane są ścieki bytowe i prze-

mysłowe (30%). Jest to duża oczyszczalnia miejska o wartości RLM przekraczającej 100 tys. Osady ustabilizowane po dwustopniowej fermentacji i odwadnianiu pobrano z prasy taśmowej. Przed eksperymentem osady ściekowe zawierały 81% wody, a średnia zawartość substancji organicznych była mała (45%) co wskazuje na prawidłowy przebieg procesów przeróbki.

## Metodyka badawcza

W celu przeprowadzenia badań z pobranych osadów wydzielono następujące próbki: – osady ściekowe pobrane z instalacji odwadniania osadów (próbki biotyczne); – osady ściekowe pobrane z instalacji odwadniania osadów, do których wprowadzono azydek sodu ( $\text{NaN}_3$ ) w celu dezaktywacji mikroorganizmów (próbki abiotyczne) [13].

Z pobranych osadów ściekowych przygotowywano 14 próbek o masie 10 g w kolbkach szklanych o pojemności 100 mL. Do siedmiu próbek wprowadzano azydek sodu w celu zahamowania aktywności mikroorganizmów. Osady ściekowe przechowywano w warunkach laboratoryjnych bez dostępu światła,



w temperaturze 20°C przez 12 tygodni. Oznaczenia WWA wykonano 7 krotnie podczas inkubacji osadów: na początku eksperymentu oraz po 2, 4, 6, 8, 10 oraz 12 tygodniach.

**Obliczenia czasu połowicznego rozpadu**

Przyjęto, że szybkość rozpadu substratu (WWA) przebiegała zgodnie z reakcją pierwszego rzędu. Czas połowicznego rozpadu węglowodorów  $T_{1/2}$  obliczono zgodnie z równaniami [12,14]:

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} ,$$

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = k \cdot t$$

gdzie:

$C_0$  – stężenie początkowe WWA [µg/kg sm.];

$C_t$  – stężenie WWA w osadach ściekowych po czasie  $t$  inkubacji [µg/kg sm.];

$t$  – czas inkubacji osadów [doba];

$k$  – stała szybkości reakcji [doba<sup>-1</sup>].

**Analityka WWA**

Oznaczenia WWA prowadzono techniką chromatografii gazowej ze spektrometrią mas. Przygotowanie próbek polegało na ekstrakcji mieszaniną rozpuszczalników: cykloheksanu i dichlorometanu (w proporcji 5: 1 (v/v)). Ekstrakcję WWA prowadzono każdorazowo z całej objętości

próbki osadów. Proces ekstrakcji prowadzono w płucze ultradźwiękowej. Następnie, oddzielone od próbki, ekstrakty zatężano w strumieniu azotu i oczyszczano z użyciem kolumn wypełnionych żelem krzemionkowym w warunkach próżniowych (SPE). Oczyszczone ekstrakty ponownie zatężano i przekazywano do analizy chromatograficznej. Jakościowo-ilościową analizę prowadzono z wykorzystaniem chromatografu gazowego sprzężonego ze spektrometrem masowym. Oznaczano trzy związki zaliczane do 16 WWA: naftalen, acenaftylen i acenaften. Wybrane właściwości tych węglowodorów przedstawiono w tabeli 1.

W celu weryfikacji procedury przygotowania próbek równolegle określono odzysk standardowej mieszaniny WWA wprowadzając mieszaninę standardową do osadów i przygotowując ekstrakty zgodnie z procedurą opisaną powyżej. Średnia wartość odzysku była w granicach od 47 do 68% co jest zbliżone z danymi literaturowymi dla małowczątkowych związków jakimi są węglowodory analizowane w tych badaniach [4,5].

**Wyniki badań**

Początkowe stężenie sumaryczne badanych WWA w osadach ściekowych wy-

nosiło średnio 180mg/kg s, w tym naftalen stanowił 67%. Oznaczone stężenia WWA były w zakresie danych publikowanych w literaturze dotyczących osadów ściekowych powstających w oczyszczalniach polskich i europejskich. Stężenia poszczególnych związków oznaczane w różnych osadach charakteryzują się jednak znaczną rozbieżnością co zależy od rodzaju osadu, sposobu ich przeróbki oraz od charakterystyki ścieków.

Stężenia badanych węglowodorów w osadach ściekowych obniżały się podczas inkubacji. Znacznie mniejsze stężenie naftalenu i acenaftyleny, w odniesieniu do początkowego, odnotowano po 2 i 4 tygodniach inkubacji osadów. W następnym okresie spadki stężeń były mniej znaczące statystycznie. Było to najprawdopodobniej spowodowane tym, że analizowane węglowodory są zaliczane do najbardziej lotnych związków, spośród szesnastu najczęściej oznaczanych. Z tego powodu często są pomijane w badaniach analitycznych, zwłaszcza w glebie. Charakteryzują się stosunkowo dużą wartością prężności par, dużą rozpuszczalnością w wodzie (szczególnie naftalen) i małymi wartościami współczynnika podziału oktanol/woda (tabela 1).

Ze względu na to, że oznaczenia WWA wykonywano w odstępach czasowych, zmiany stężeń przedstawiono graficznie w formie słupkowej z wyznaczeniem linii trendu, którą była funkcja wykładnicza. Wartość współczynnika determinacji mieściła się w zakresie od 0,82 do 0,91co świadczy o tym, że czas inkubacji średnio w 97% opisuje wartość oznaczanych stężeń. Wartości współczynników korelacji potwierdzają ujemną zależność pomiędzy stężeniem WWA, a czasem przechowywania osadów. Zmiany stężenia naftalenu, acenaftyleny i acenafteny w osadach (biotycznych i abiotycznych) przed inkubacją oraz po 2, 4, 6, 8, 10 i 12 tygodniach przechowywania przedstawiono odpowiednio na rysunkach 1-3.

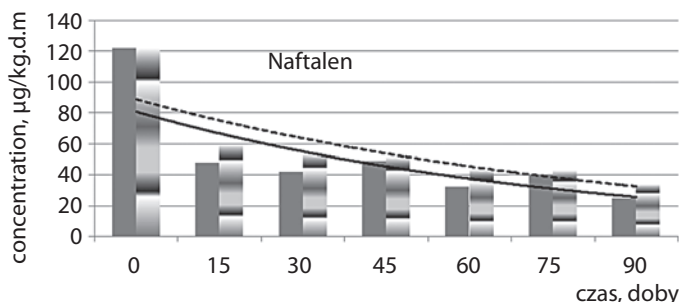
Po 12 tygodniach inkubacji sumaryczne stężenie tych związków w osadach biotycznych było o 85% mniejsze od początkowego (27 mg/kg sm.). W osadach natomiast z dodatkiem azydki sodu (próbki abiotyczne) stężenie końcowe było o 77% mniejsze od początkowego i wynosiło 41 mg/kg sm.

W tabeli 2 zamieszczono wyznaczone wartości czasu połowicznego rozpadu dla poszczególnych węglowodorów.

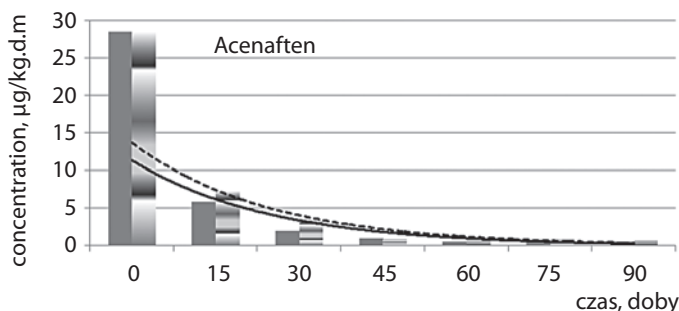
Czas półrozpadu WWA obliczono dla różnych sześciu przedziałów czasowych

Tabela 1. Wybrane właściwości WWA [14]

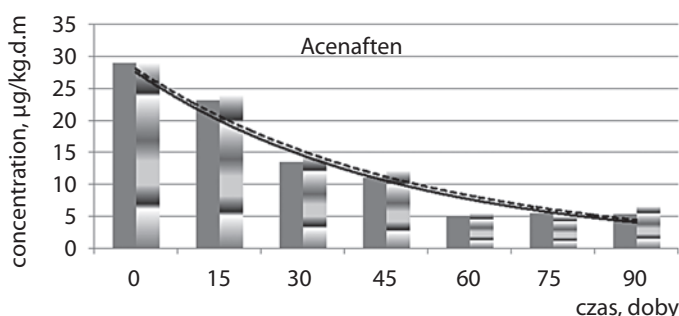
WWA	Symbol	Masa atomowa	Rozpuszczalność w wodzie w temp. 25°C, mg/L	Log K <sub>ow</sub>	Temperatura topnienia/wrzenia, °C	Gęstość par, kg/m <sup>3</sup>	Ciśnienie par, Pa
Naf	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	128	31 700	3,37	81/218	4,45	6,54
Acył	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>	152	3 930	4,07	92/265	5,3	0,13-1,33
Ac	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	154	3 900	4,33	96/278	5,4	0,13-1,33



Rys. 1. Przebieg zmian stężeń naftalenu w deponowanych osadach



Rys. 2. Przebieg zmian stężeń acenaftyleny w deponowanych osadach



Rys. 3. Przebieg zmian stężeń acenafteny w deponowanych osadach

przechowywania osadów. Najdłuższy czas półtrwania naftalenu wynosił 56 dób w aktywnych biologicznie osadach, a 60 dób – w nieaktywnych. Czas połowicznego rozpadu acenaftyleny nie zależał od aktywności mikroflory i w obu

rodzajach próbek nie przekraczał 18 dób. Wyznaczony czas półrozpadu acenafteny w osadach biotycznych sięgał 91 dób, natomiast w abiotycznych – 110 dób. Obliczenia statystyczne wykazały, że dla badanych węglowodorów, w większości przypadków, aktywność mikroorganizmów nie miała wpływu na wartości czasu półtrwania w przyjętych przedziałach czasowych w jakich inkubowano osady i wykonywano oznaczenia. Najbardziej trwałym węglowodorem był acenaften, gdyż wyznaczony czas połowicznego rozpadu sięgał 110 dób. Jak już pisano, mimo tego, że WWA zaliczane są do ksenobiotyków, to w warunkach środowiska stężenia tych związków ulegają zmianom. Straty abiotyczne WWA mogły być wynikiem ulatniania, reakcji z innymi składnikami osadów i silnego (wraz z upływem czasu) wiązania z matrycą [19]. Badane węglowodory mają wysokie wartości prężności par dlatego straty na ulatnianie należy uznać za znaczące. Warunki doświadczenia zapewniały ograniczenie fotodegradacji, gdyż osady inkubowano bez dostępu światła. Należy dodać, że osady są materiałem heterogennym o skomplikowanej

matrycy organicznej i nieorganicznej. Węglowodory zaadsorbowane na cząstkach stałych nie zawsze są łatwe do ekstrakcji. Ponadto w takiej formie są niedostępne dla mikroorganizmów. Porównanie otrzymanych wyników z danymi literaturowymi jest trudne ze względu na to, że w literaturze podano jedynie czas rozpadu dla 4-5 pierścieniowych WWA w glebach i w mieszaninie gleb z osadami [10, 11]. Ponadto wartości te wyznaczono dla matryc po wprowadzeniu znanej ilości wybranych węglowodorów, które znacznie przekraczały zawartość WWA w osadach. Ponadto należy zwrócić uwagę na zróżnicowaną mikroflorę gleb i osadów, heterogenność tych matryc, a także często odmienne warunki badań.

**Podsumowanie**

Stężenie sumaryczne trzech lotnych WWA w osadach biotycznych uległo obniżeniu o 85%, natomiast w osadach abiotycznych końcowe stężenie było mniejsze od początkowego o 77%. To wskazuje na możliwość biodegradacji tych związków. Jednak wartości czasu połowicznego rozpadu poszczególnych węglowodorów w osadach biotycznych i abiotycznych nie różniły się pod względem statystycznym. Czas połowicznego rozpadu WWA wyznaczony w przyjętych warunkach doświadczenia wahał się w granicach od 7 do 91 dób w osadach aktywnych biologicznie i od 8 do 110 – w nieaktywnych osadach.

Dokończenie na str. 58.

Tabela 2. Czas połowicznego rozpadu WWA wyznaczony dla zmian stężenia WWA w biotycznych i abiotycznych osadach ściekowych

WWA	Warunki	Czas składowania osadów ściekowych [tygodnie]					
		2	4	6	8	10	12
Naftalen	Biotyczne	11	22	29	45	39	56
	Abiotyczne	14	29	38	48	51	60
Acenaftylen	Biotyczne	7	13	12	12	13	18
	Abiotyczne	8	15	15	12	13	18
Acenaften	Biotyczne	46	91	41	43	30	38
	Abiotyczne	55	110	45	47	31	35





Przy lampce szampana i przekąskach mieliśmy okazję do rozmów z dyrektorem i pracownikami firmy. Po części oficjalnej zostaliśmy zaproszeni na kolację, gdzie w luźnej atmosferze prowadziliśmy rozmowy nie tylko na tematy merytoryczne. Podczas kolacji gospodarze przygotowali niespodziankę – pokaz kuchni molekularnej i degustację przygotowanych potraw. Następnego dnia goście przybyli z zagranicy zostali przez dyrektora zaproszeni na zwiedzanie Warszawy.



*Podczas kolacji gospodarze przygotowali niespodziankę - pokaz kuchni molekularnej i degustację przygotowanych potraw*

*Dokończenie ze str. 28.*

*Badania wykonano w ramach realizacji BS-PB-402-301/11*

#### Literatura

[1] Regulation (EC) No 850/2004 of the European Parliament and of the Council of 29 April 2004 on persistent organic pollutants and amending Directive 79/117/EEC.

[2] Dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady 2013/39/UE z dnia 12 sierpnia 2013 r. zmieniająca dyrektywy 2000/60/WE i 2008/105/WE w zakresie substancji priorytetowych w dziedzinie polityki wodnej.

[3] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 listopada 2011 r. w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych oraz środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych (Dz. U. 2011 nr 257 poz. 1545).

[4] Bernal-Martinez A., D. Patureau, J. P. Delegens, H. Carriere, Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) during anaerobic digestion with recirculation of ozonated sewage sludge, *Journal of Hazardous Material*, 162, 1145-1150 (2009).

[5] Haftka J.J.H., H.A.J. Govers, J.R. Parsons, Influence of temperature and origin of dissolved organic matter on the partitioning behavior of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Environmental Science Pollution Research*, 17, 1070-1079 (2010).

[6] Lee E-H., J. Kim, K-S. Cho, Y-G. Ahn, G-S. Hwang, Degradation of hexane and other recalcitrant hydrocarbons by a novel isolate *Rhodococcus* sp.EH 831, *Environmental Science Pollution Research*, 17, 64-77 (2010).

[7] Miede C., M. Bouzige, S. Nicol, J. Dugay, V. Pichon, M.C. Hennion, Selective immunoc-

lean-up followed by liquid or gas chromatography for the monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban waste water and sewage sludges used for soil amendment, *Journal of Chromatography*, 859, 29-39 (1999).

[8] Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie komunalnych osadów ściekowych (Dz.U. Nr 137, poz. 924, 2010) Gromiec M.J., Kierunki planowanych mian dyrektywy osadowej w Unii Europejskiej, *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 2, 2001, 149-160.

[9] Maliszewska-Kordybach B., Trwałość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w glebie, *Instytut Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa, Monografia, Puławy* (1993).

[10] Northcoot G.L., K.Jones, Partitioning, extractability and formation of nonextractable PAH residues in soil. 1. Compound differences

in aging and sequestration, *Environmental Science and Technology*, 35, 1103-1110 (2001).

[11] Włodarczyk-Makuła M., Half-life of carcinogenic PAHs in stored sewage sludge, *Archives of Environmental Protection*, 2, 33-44 (2012).

[12] McNally D.L., J.R. Mihelcic, D.R. Lueking, Biodegradation of mixtures of polycyclic aromatic hydrocarbons under aerobic and nitrate-reducing conditions, *Chemosphere*, 6, 1313-1321 (1999).

[13] Włodarczyk-Makuła M. Wybrane mikrozanieczyszczenia organiczne w wodach i glebach, *Monografie PAN, Warszawa*, 104 (2013)

\* Prof. Maria Włodarczyk-Makuła, *Katedra Chemii, Technologii Wody i Ścieków, Wydział Inżynierii Środowiska i Biotechnologii, Politechnika Częstochowska, email: mwm@is.pcz.czest.pl*