
PRACE

**Instytutu Ceramiki
i Materiałów Budowlanych**

Scientific Works
of Institute of Ceramics
and Building Materials

Nr 16
(styczeń–marzec)

Prace są indeksowane w BazTech i Index Copernicus

ISSN 1899-3230

Rok VII

Warszawa–Opole 2014

JOANNA POLUSZYŃSKA*

Możliwości zanieczyszczenia gleb wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi (WWA) w wyniku zastosowania doglebowego komunalnych osadów ściekowych

Słowa kluczowe: osad ściekowy, wykorzystanie przyrodnicze, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, gleby.

Wykorzystanie komunalnych osadów ściekowych na cele przyrodnicze było dotychczas, oprócz składowania, najpowszechniejszym sposobem ich zagospodarowania. W ostatnich latach wprowadzono jednak ograniczenia w związku ze składowaniem odpadów zawierających znaczne ilości substancji organicznych. Komunalne osady ściekowe to w głównej mierze masa organiczna, którą po odpowiednim przetworzeniu można wykorzystać jako produkt poprawiający właściwości i strukturę gleb. Jak wykazały badania, komunalne osady ściekowe mogą zawierać pewne ilości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA), które zanieczyszczają gleby tymi związkami poprzez doglebowe zastosowanie osadów.

W artykule omówiono wyniki badań zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w osadach ściekowych, surowych i przetworzonych, pochodzących z jednej oczyszczalni ścieków komunalnych. Wskazały one na znaczne zanieczyszczenie związkami z grupy WWA surowych osadów ściekowych. Zastosowanie stabilizacji poprzez higienizację osadów wapnem palonym spowodowało zmniejszenie stężeń WWA oznaczanych w przetworzonych osadach. Wyniki badań porównano z wartościami dopuszczalnymi zgodnymi z projektami Komisji Europejskiej z 2000 i 2010 r.

1. Wstęp

Komunalne osady ściekowe są produktem powstałym w procesie oczyszczania ścieków komunalnych. Z danych literaturowych wynika, że ilość wytwarzanych komunalnych osadów ściekowych w Unii Europejskiej to ok. 8 mln Mg suchej masy osadów rocznie; przewiduje się, że do 2020 r. ilość ta wzrośnie do 12 mln

* Mgr, Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Inżynierii Procesowej Materiałów Budowlanych w Opolu, j.poluszynska@icimb.pl

Mg [1–3]. W Polsce, zgodnie z danymi GUS, komunalne oczyszczalnie ścieków w 2002 r. obsługiwały 56,7% populacji i wytwarzały ponad 435 tys. Mg osadów, w 2004 r. już 476 tys. Mg, a w 2008 r. – 567,3 tys. Mg. Jednocześnie w 2004 r. wytworzono 647 tys. Mg osadów przemysłowych [2–3].

Osady ściekowe stanowią tzw. fazę stałą ścieków, w której w głównej mierze zawarte są związki mineralne i organiczne. Jest ona oddzielana od fazy płynnej najczęściej w sposób mechaniczny. W oczyszczaniu ścieków wykorzystuje się różne technologie, stąd wyróżnić możemy osady surowe, osady zagęszczone, osady poddane procesowi stabilizacji biochemicznej (tlenowej lub beztlenowej), osady odwodnione oraz osady zhygienizowane, czyli takie, które zostały poddane procesom prowadzącym do wyeliminowania z nich organizmów patogennych. Do procesów higienizacji zaliczyć należy biohigienizację, pasteryzację, wapnowanie i suszenie [3–4]. Skład osadów ściekowych jest różny w zależności od rodzaju ścieków doprowadzanych do oczyszczalni. I tak, inne będą na pewno komunalne osady ściekowe, pochodzące z terenów wiejskich, małych miast, czy z dużych aglomeracji miejskich. Osady ściekowe charakteryzują się przede wszystkim wysokim stopniem uwodnienia (ponad 99% dla osadów surowych, 55–80% dla osadów odwodnionych, poniżej 10% po termicznym suszeniu), wysoką zawartością związków organicznych (ok. 75% dla osadów surowych, 45–55% dla osadów ustabilizowanych), wysoką zawartością związków azotu, niższą związków fosforu i potasu, zróżnicowaną zawartością metali ciężkich – największą charakteryzują się osady ściekowe z oczyszczalni zlokalizowanych w miastach silnie uprzemysłowionych, zróżnicowanym stopniem zagrożenia sanitarnego – największym w przypadku osadów surowych wstępnych, najmniejszym w odniesieniu do osadów ustabilizowanych i zhygienizowanych [3–4].

Użycie osadów ściekowych jako dodatków użyźniających jest pożądane ze względu na zawartość w nich znacznych ilości materii organicznej oraz pierwiastków, takich jak: azot, fosfor, wapń, magnez oraz siarka, które wykorzystywane są przez rośliny jako składniki pokarmowe. Składowania osadów ściekowych zaniechano praktycznie w całej Europie, jest to również coraz mniej atrakcyjna metoda stosowana w krajach rozwiniętych na całym świecie. Dąży się natomiast do wykorzystania większych ilości osadów ściekowych w rolnictwie i na cele przyrodnicze, np. w rekultywacji [5]. Taka forma zagospodarowania komunalnych osadów ściekowych niesie ryzyko wprowadzenia do środowiska glebowego substancji szkodliwych, takich jak metale ciężkie, ale również zanieczyszczenia organiczne, np. wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, polichlorowane bifenyle (PCB), pestycydy, a nawet nitrozaminy [6].

W polskim ustawodawstwie w zakresie gospodarowania odpadami, w tym osadami ściekowymi, obowiązuje Ustawa z 14 grudnia 2012 r. o odpadach (Dz.U. z 2013 r. poz. 21), która w sposób jednoznaczny reguluje podstawy prawne i ad-

ministracyjne [7]. Ponadto, wykorzystanie przyrodnicze osadów ściekowych jest ograniczone zapisem Rozporządzenia Ministra Środowiska z 13 lipca 2010 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych [8]. Dokument ten określa między innymi warunki, jakie muszą być spełnione przy wykorzystaniu komunalnych osadów ściekowych na cele rolnicze, do rekultywacji, do uprawy roślin przeznaczonych do produkcji kompostu czy do uprawy roślin nieprzeznaczonych do spożycia i do produkcji pasz. Rozporządzenie to ustala także zakres oraz częstotliwość badań komunalnych osadów ściekowych, jak również gruntów, na których osady te mają być stosowane [8].

Wykorzystanie osadów ściekowych na cele przyrodnicze, w tym rolnicze, wiąże się z pewnymi ograniczeniami. Rozporządzenie Ministra Środowiska [8] określa dla komunalnych osadów ściekowych dopuszczalne wartości stężeń metali ciężkich, takich jak: kadm, miedź, nikiel, ołów, cynk rtęć, chrom oraz warunki sanitarne, jakie osady te powinny spełniać w kontekście występowania bakterii z rodzaju *Salmonella* oraz jaj pasożytów z rodzaju *Ascaris sp.*, *Trichuris sp.* i *Toxocara sp.* [8].

Ponadto, aby osady mogły być zakwalifikowane do użytku rolniczego, nie mogą mieć charakteru odpadu niebezpiecznego. Może się tak zdarzyć w przypadku niektórych zlewni ściekowych, do których dostają się pewne ilości ścieków przemysłowych, niosących niebezpieczne dla środowiska związki i substancje. Dopuszczalne ilości związków chemicznych, które mogą znaleźć się w osadach są ściśle określone.

Warunkiem stosowania osadów do wymienionych celów jest ich stabilizacja oraz przygotowanie poprzez obróbkę biologiczną, chemiczną, termiczną lub inne procesy, tak aby obniżyć podatność na zagniwanie i wyeliminować zagrożenie dla środowiska lub zdrowia ludzi. Podobne, ściśle określone wymagania stawiane są osadom stosowanym w rekultywacji terenu lub w innych celach przyrodniczych.

Dotychczas w Polsce nie uwzględniono w wytycznych do stosowania dogłębowego osadów ściekowych dopuszczalnych zawartości toksycznych związków organicznych, w tym WWA. W Unii Europejskiej wciąż obowiązuje Dyrektywa Komisji Europejskiej 86/278/EEC z 1986 r. zawierająca również jedynie wytyczne dotyczące zawartości metali ciężkich w komunalnych osadach ściekowych stosowanych na cele rolnicze [9–10]. W chwili obecnej Komisja Europejska pracuje nad nowym tekstem tego rozporządzenia. Główną nowością dokumentów Komisji Europejskiej (WD 2000, WD 2010) [14–15] są wartości graniczne nie tylko w odniesieniu do metali ciężkich, ale również różnych grup trwałych zanieczyszczeń organicznych, takich jak: PCB, WWA, dioksyny itp. [11–15]. Projekt z 27 kwietnia 2000 r. zakładał wprowadzenie limitu zawartości WWA stosowanych na cele przyrodnicze w ilości 6 mg/kg s.m. osadu dla sumy 11

WWA, takich jak: acenaften (ACE), fenantren (PHE), fluoren (FLU), fluoranten (FLA), piren (PYR), benzo(b)fluoranten (B[b]FLA), benzo(j)fluoranten (B[j]-FLA), benzo(k)fluoranten (B[k]FLA), benzo(a)piren (B[a]PYR), benzo(g,h,i)-perylen (B[g,h,i]PER), indeno(1,2,3-cd)piren (Ind[1,2,3-cd]P) [12–16].

Niektóre kraje Unii Europejskiej wprowadziły na własny użytek ograniczenia w zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w osadach ściekowych wykorzystywanych rolniczo i/lub przyrodniczo [12–13].

	AOX mg/kg dm	DEHP mg/kg dm	LAS mg/kg dm	NP/NPE mg/kg dm	PAH mg/kg dm	PCB mg/kg dm	PCDD/F ng TEq/kg dm
EU 2000 (3 rd draft)	500	100	2600	50	6 ¹	0,8 ²	100
Denmark (Danish Ministerial Order No. 823, 16 Sept. 1996, cit in MADSEN et al. 1997)	-	50	1.300	10	3 ¹	-	-
Sweden (LRF & SEPA & VAV; 1996)	-	-	-	50	3 ³	0,4 ⁴	-
Lower Austria (NÖ, 1994 cit. FÜRHACKER &LENCE 1997)	500	-	-	-	-	0,2 ⁵	100
Germany (Sauerbeck & Leschber 1992)	500	-	-	-	-	0,2 ⁵	100

¹ Sum of acenaphthene, phenanthrene, fluorene, fluoranthene, pyrene, benzo(b+j+k)fluoranthene, benzo(a)pyrene, benzo(ghi)perylene, indeno(1, 2, 3-c,d)pyrene.

² sum of 6 congeners PCB 28, 52, 101, 138, 153, 180.

³ sum of 6 compounds

⁴ sum of 7 congeners

⁵ each of the six congeners PCB 28, 52, 101, 138, 153, 180.

Ryc. 1. Dopuszczalne zawartości związków organicznych w komunalnych osadach ściekowych wykorzystywanych przyrodniczo [12]

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne należą do trwałych zanieczyszczeń organicznych (POP – Persistent Organic Pollutants). Związki z tej grupy charakteryzują się silnymi właściwościami toksycznymi, a także mutagennymi i kancerogennymi (benzo(a)piren) [17–19]. Związki z grupy WWA są zanieczyszczeniami wszechobecnymi w środowisku. Powstają w efekcie niekompletnego spalania substancji organicznych, np. różnego rodzaju paliw kopalnych, w tym także olejów [19–20]. W związku z ich właściwościami mutagennymi i kancerogennymi zanieczyszczenia te stwarzają poważny problem środowiskowy, dlatego też ich stężenia w wodzie, glebie i powietrzu są regulowane w większości krajów na świecie [19–20]. Do najczęściej stosowanych metod w analityce tych związków stosuje się techniki chromatograficzne, takie jak wysokosprawna chromatografia cieczowa HPLC głównie dla próbek ciekłych (woda, ścieki), czy chromatografia gazowa z detekcją FID (GC-FID) lub MS (GC-MS) do analiz śladowych w próbkach stałych.

Z przeprowadzonych w Czechach badań osadów ściekowych wynika, że stężenie sumy WWA znacznie przekraczało wartość 6 mg/kg s.m. i wynosiło, dla dwóch przebadanych osadów ściekowych wykorzystywanych rolniczo, 40,310 mg/kg s.m. oraz 50,341 mg/kg s.m., z czego stężenie benzo(a)pirenu wynosiło odpowiednio 3,63 mg/kg s.m. i 6,64 mg/kg s.m. [13]. Z kolei z raportu H. Langenkampa i in. [12] wynika, że stężenie benzo(a)pirenu w roślinach okopowych (np. marchwi), bulwach oraz w warzywach liściastych może przewyższać krytyczne stężenie 1,0 µg/kg BaP, w momencie gdy jego stężenie w glebie przekracza wartość 1,0 mg/kg s.m. W związku z tym, np. w Niemczech, stężenie benzo(a)pirenu w glebie nie może przekraczać 1,0 mg/kg s.m.

Wyraźnie więc widać, że zawartość WWA w osadach ściekowych stosowanych doglebowo ma bezpośredni wpływ na ich stężenie w glebie, a następnie w uprawianych na niej roślinach.

2. Materiał i metody badań

Materiałem do badań były komunalne osady ściekowe pochodzące z oczyszczalni ścieków komunalnych, stosujących jako metodę stabilizacji osadów ściekowych wapnowanie za pomocą wapna palonego. Oczyszczalnia znajdowała się w mieście nieprzekraczającym 10 tys. mieszkańców. Do analiz pobierano zarówno próbki osadów ściekowych surowych (odwodnionych), jak również próbki osadów ściekowych poddanych higienizacji wapnem palonym. Pobrane próbki suszono w temperaturze 20°C, a następnie mielono i przesiano przez sito Ø 1 mm. Próbki o masie ok. 5 g poddano ekstrakcji w aparacie fexIKA mieszaniną rozpuszczalników heksan : aceton 4 : 1 v/v (10 cykli, ok. 5 godzin). Następnie próbki zateżono w atmosferze azotu w aparacie Turbo Vap II, do objętości 0,5 cm³ i poddano procesowi oczyszczania na kolumnkach SPE, wypełnionych warstwą siarczanu sodu i żelu krzemionkowego.

Oczyszczone i zateżone ekstrakty z osadów ściekowych poddano analizie na chromatografii gazowej z detektorem jonizacji płomieniowej (FID) firmy Dani. Do analizy wykorzystano kolumnę kapilarną DB-5 (długość 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm).

Program temperaturowy pieca:

- 100°C przez 3 minuty, wzrost temperatury 5°C/minutę do 300°C, 300°C – utrzymywana przez 10 minut,
- temperatura dozownika 300°C,
- temperatura detektora 300°C,
- przepływ gazu nośnego przez kolumnę (Hel) – 1,0 cm³/min.

Jako wzorca użyto mieszaninę 16 WWA według Environmental Protection Agency USA (EPA): naftalen (NAPH), acenaftylen (ACY), acenaften (ACE), fluoren (FLU), fenantren (PHE), antracen (ANT), fluoranten (FLA), piren (PYR), benzo(a)antracen (B[a]ANT), chryzen (CHR), benzo(b)fluoranten (B[b]-FLA), benzo(k)fluoranten (B[k]FLA), benzo(a)piren (B[a]PYR), dibenzo(a,h)-antracen (D[a,h]ANT), indeno(1,2,3-c,d)piren (Ind[1,2,3-c,d]P), benzo(g,h,i)-perylene (B[g,h,i]PER), o stężeniu 500 µg/cm³.

3. Wyniki badań i dyskusja

W tabeli 1 przedstawiono wyniki badań zawartości WWA w próbkach surowych osadów ściekowych, natomiast w tabeli 2 zobrazowano wyniki badań zawartości WWA w próbkach osadów ściekowych wapnowanych. Nie we wszystkich badanych próbkach udało się wyznaczyć ilościowo wszystkie z 16 analizowanych węglowodorów z grupy WWA. Najrzadziej oznaczanymi WWA były fluoren oraz najbardziej kancerogeny z wymienionych WWA, wskaźnikowy benzo(a)piren. Nie we wszystkich próbkach oznaczono również fenantren, antracen, fluoranten, piren, benzo(a)antracen, chryzen, indeno(1,2,3-cd)piren, dibenzo(a,h)antracen oraz benzo(g,h,i)perylene. Jedynie 5 z oznaczanych WWA udało się określić w każdej z badanych próbek osadu ściekowego surowego, były to: naftalen, acenaftylen, acenaften oraz benzo(b)fluoranten i benzo(k)fluoranten. Najwyższe stężenia odnotowano dla dibenzo(a,h)antracenu – 63,76 mg/kg s.m. i benzo(g,h,i)perylenu – 29,46 mg/kg s.m. w tej samej próbce.

W przypadku komunalnych osadów ściekowych poddanych procesowi wapnowania, tylko dwa z oznaczanych węglowodorów określono we wszystkich badanych próbkach: benzo(b)fluoranten i benzo(k)fluoranten. Najwyższe stężenia, podobnie jak w próbkach osadu surowego, odnotowano dla dwóch związków: dibenzo(a,h)antracenu – 45,93 mg/kg s.m. i benzo(g,h,i)perylenu – 21,88 mg/kg s.m. również w tej samej próbce nr 4.

Wyraźnie dało się zauważyć spadek zawartości poszczególnych węglowodorów w badanych próbkach osadu wapnowanego w porównaniu do osadu surowego. Wyjątek stanowiła próbka pierwsza, w której to niektóre z WWA zostały oznaczone w wyższym stężeniu w próbce osadu wapnowanego niż w próbce osadu surowego.

Tabela 1

Wyniki badań ilościowych WWA w próbkach komunalnych osadów ściekowych surowych

Numer próbki	Stężenie WWA w mg/kg s.m. próbki osadu															
	NAPH	ACY	ACE	FLU	PHE	ANT	FLA	PYR	B[a] ANT	CHR	B[b] FLA	B[k] FLA	B[a] PYR	Ind[1,2,3- -c,d]P	D[a,h] ANT	B[g,h,i] PER
1	2,66	3,36	0,17	0,69	7,01	13,98	2,84	8,44	0,68	1,08	8,97	9,98	5,18	4,83	1,41	0,73
2	0,72	0,47	0,29	-	14,02	3,91	2,00	6,87	-	10,32	4,48	5,41	0,69	4,06	2,49	2,81
3	1,00	0,33	0,34	2,38	-	-	-	-	0,32	8,51	3,01	2,82	-	1,73	1,57	1,77
4	0,20	0,73	0,29	0,13	0,33	1,03	3,06	0,52	1,60	0,75	2,21	4,23	-	1,82	63,76	29,46
5	0,81	1,014	0,85	-	2,26	1,12	0,83	0,68	0,99	0,52	4,11	3,10	0,45	3,82	-	-
6	2,49	6,73	0,26	-	2,19	0,48	3,51	-	-	-	1,54	0,63	-	-	2,71	1,26
7	0,08	0,66	0,85	-	0,52	0,70	0,54	0,31	0,39	2,66	1,11	0,64	-	0,66	0,43	1,16
8	0,29	0,19	0,47	1,09	0,19	0,11	0,44	0,81	0,53	9,89	3,51	3,39	-	1,93	0,34	0,47

Źródło: Badania własne.

Tabela 2

Wyniki badań ilościowych WWA w próbkach komunalnych osadów ściekowych wapnowanych

Numer próbki	Stężenie WWA w mg/kg s.m. próbki osadu															
	NAPH	ACY	ACE	FLU	PHE	ANT	FLA	PYR	B[a] ANT	CHR	B[b] FLA	B[k] FLA	B[a] PYR	Ind[1,2,3- -c,d]P	D[a,h] ANT	B[g,h,i] PER
1	0,84	0,39	2,10	4,18	5,02	1,59	2,91	0,49	5,20	5,17	3,02	0,85	1,01	1,77	6,13	7,56
2	0,47	0,35	0,97	5,37	0,31	1,34	3,00	0,35	0,22	2,82	2,04	1,01	0,67	0,92	0,29	3,50
3	0,53	0,14	0,34	2,72	-	-	-	-	0,35	1,87	1,62	2,20	-	1,17	0,18	1,22
4	-	0,05	0,03	-	-	-	0,09	-	0,36	-	4,45	1,25	-	0,88	45,93	21,88
5	-	-	-	-	-	-	0,12	0,45	0,53	-	0,76	0,26	-	-	-	-
6	-	0,26	0,46	-	-	-	0,54	0,42	0,31	-	0,90	0,88	-	-	-	-
7	-	0,02	0,20	-	-	-	-	0,26	-	-	0,64	0,40	-	-	-	-
8	-	0,10	0,14	-	-	-	-	0,08	-	-	1,32	0,88	-	-	-	-

Źródło: Badania własne.

T a b e l a 3

Wyniki badań sumy 16 WWA wg EPA [3] oraz 10 WWA wg WD 2000 [14]

Numer próbki	Suma w mg/kg s.m. osadu			
	osad surowy 16 WWA	osad wapnowany 16 WWA	osad surowy 10 WWA	osad wapnowany 10 WWA
1	72,010	48,23	48,84	28,91
2	58,540	23,63	40,63	18,14
3	23,780	12,34	12,05	9,27
4	110,120	74,92	42,05	28,58
5	20,554	2,12	16,10	1,59
6	21,800	3,77	9,39	3,20
7	10,710	1,52	5,79	1,50
8	23,650	2,52	12,3	2,42

Zgodnie z proponowanymi przez Komisję Europejską zmianami dotyczącymi wprowadzenia dopuszczalnych wartości dla wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w osadach ściekowych stosowanych na cele przyrodnicze i rolnicze, suma 11 WWA nie powinna przekraczać 6 mg/kg s.m. osadu [14], natomiast zgodnie z kolejną propozycją Komisji Europejskiej limit ten określono w granicach 0,4–0,8 mg/kg s.m. osadu [15]. Wśród badanych WWA zawarto dziesięć z podanych w projekcie jedenastu związków. Odnosząc się więc do tych zidentyfikowanych dziesięciu węglowodorów, oprócz jednej próbki, we wszystkich siedmiu pozostałych próbkach osadu ściekowego surowego wartość graniczna według WD 2000 została przekroczona. Dla drugiej propozycji zmian z 2010 r. wartość graniczna została przekroczona w odniesieniu do wszystkich badanych próbek [15]. Suma dziesięciu WWA wynosiła od 9,39 mg/kg s.m. osadu do 48,84 mg/kg s.m. osadu. Najniższa odnotowana wartość to 5,79 mg/kg s.m. osadu dla próbki nr 7.

W przypadku próbek osadu ściekowego higienizowanego wapnem palonym wartości sumy dziesięciu WWA mieściły się w przedziale od 1,5 mg/kg s.m. osadu dla próbki nr 7 do 28,91 mg/kg s.m. osadu dla próbki nr 1. W czterech na osiem badanych próbek wartość graniczna 6 mg/kg s.m. osadu została przekroczona, natomiast wartość 0,4–0,8 mg/kg s.m. osadu została przekroczona w każdej badanej próbce.

Należy również mieć na uwadze, że dopuszczalne zawartości WWA w glebie regulowane są przez Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi [21]. Zgodnie z tym rozporządzeniem stosuje się limity stężeń dla 9 następujących WWA: naftalen, fenantren, antracen, fluoranten, chryzen, benzo(a)antracen,

benzo(a)piren, benzo(a)fluoranten, benzo(g,h,i,)perylen. Trzy pierwsze to najlżejsze z WWA 2- i 3-pierścieniowe związki, kolejne trzy związki składają się z 4 pierścieni w cząsteczce, następne 2 z 5 pierścieni i ostatni to 6-pierścieniowy węglowodór. W przypadku limitów WWA zgodnie z projektem zmiany Dyrektywy 86/278/EEC uwzględniono 11 związków, z których jedynie cztery: fenantren, fluoranten, benzo(a)piren oraz benzo(g,h,i,)perylen pokrywają się z wytycznymi wspomnianego wyżej rozporządzenia [21]. Konieczne zatem staje się badanie możliwie największej liczby WWA w próbkach osadów ściekowych, uwzględniając zarówno wytyczne rozporządzenia, jak i projektu zmiany dyrektywy.

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne są związkami o właściwościach hydrofobowych, które w niewielkim stopniu rozpuszczają się w wodzie. Zatrzymywane są natomiast na cząstkach stałych, np. w glebie, skąd mogą być pobierane przez rośliny. Najbardziej biodostępnymi formami WWA są węglowodory o najmniejszej liczbie pierścieni w cząsteczce, a co za tym idzie o najmniejszej masie cząsteczkowej [22]. W badanych próbkach osadów ściekowych oznaczono wyższe stężenia dla węglowodórów o 5 i 6 pierścieniach aromatycznych w cząsteczce. Według danych literaturowych [22–23] są to związki trudniej ulegające degradacji i z uwagi na swoją masę cząsteczkową charakteryzują się niską biodostępnością. Ponadto, jak wspomniano wyżej, związki te są silnie hydrofobowe, stąd praktycznie nierozpuszczalne w wodzie, co również ma wpływ na ich biodostępność. W badaniach Patryka Oleszczuka [23] stwierdzono, że w glebach nawożonych osadami ściekowymi (w różnych dawkach) obserwuje się spadek zawartości sumy 16 WWA w granicach od 80 do 33%. Ustalono, iż zmiany w czasie zawartości WWA w glebach nawożonych osadami ściekowymi są wynikiem złożonych procesów, takich jak: adsorpcja, desorpcja, bioformacja, ulatnianie, fotodegradacje, wymywanie oraz włączanie do struktur związków humusowych (sekwestracja). Relacje te są na tyle skomplikowane, że bardzo trudne jest dokładne określenie tych mechanizmów [23]. Powyższe badania pokazały również, że przed dogłębowym zastosowaniem osadów ściekowych należy zwrócić uwagę na skład jakościowy oznaczanych w nich zanieczyszczeń organicznych z grupy WWA. Na podstawie danych ilościowych i badań jakościowych należy ustalać indywidualnie dawki osadu ściekowego, jakie można stosować w celach nawozowych. Dawka w ilości ≥ 150 Mg/ha może prowadzić do akumulacji WWA w glebie. Dla dawek niższych, np. 30 i 75 Mg/ha, stężenia WWA były porównywalne do próbki kontrolnej gleby [23].

4. Wnioski

Jak wynika z przeprowadzonych badań, surowe komunalne osady ściekowe zawierają znaczne ilości wielopierścieniowych węglowodórów aromatycznych w stężeniach przekraczających nawet 100 mg/kg s.m. osadu (tab. 3).

Osady poddane higienizacji często wykorzystywane są jako produkt o właściwościach nawozowych, poprawiających strukturę i właściwości gleb. Z przeprowadzonych badań wynika jednak, że i tak ustabilizowane osady komunalne zawierają nadal znaczne ilości WWA, które mogą dyskwalifikować je, w świetle proponowanych limitów WWA, do wykorzystania na powyższe cele.

Wyniki badań zamieszczone w prezentowanym artykule wskazują, że komunalne osady ściekowe zawierają wysokie stężenia wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, co może mieć istotny wpływ na zanieczyszczenie gleb tymi związkami po zastosowaniu doglebowym osadów. Ogromne znaczenie ma zatem ciągły monitoring stężeń tych zanieczyszczeń w glebach, na których osady te są wykorzystywane. Należy również zwrócić szczególną uwagę na rodzaj upraw stosowanych na tak użyźnianych glebach i unikać upraw przeznaczonych do konsumpcji. Osady powinny być w głównej mierze wykorzystywane do rekultywacji terenów oraz np. upraw roślin energetycznych.

W związku z tym, że zawartość WWA w osadach ściekowych nie jest regulowana stosownymi rozporządzeniami, nie ma stosownych metodyk referencyjnych dla oznaczania tych związków w osadach ściekowych. Metodyka zastosowana w badaniach osadów ściekowych jest procedurą własną opracowaną w Instytucie Ceramiki i Materiałów Budowlanych, Oddziale Inżynierii Procesowej Materiałów Budowlanych w Opolu.

Literatura

- [1] Cao Liu, Kun Li, Liqin Yu, Yiping Xu, Bingbin Huang, Jingdong Wu, Zijian Wang, *POPs and their ecological risk in sewage sludge of waste water treatment plants in Beijing, China*, „Stochastic Environmental Research and Risk Assessment” 2013, Vol. 27, s. 1575–1584.
- [2] Werle S., Wilk R.K., Energetyczne wykorzystanie osadów ściekowych/Thermal utilization of sewage sludge, Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska, Instytut Techniki Ciepłej, <http://wis.pol.lublin.pl/kongres3/tom1/37.pdf> (10.03.2014).
- [3] Poluszyńska J., Narolska J., Sławińska I., Bożym M., Wpływ różnych metod stabilizacji osadów ściekowych na zawartość wybranych związków organicznych. Prace statutowe ICIMB 9/324/S, 2009.
- [4] Zamorska J., *Możliwości zastosowania biopreparatów w higienizacji osadów ściekowych*, [w:] *II Kongres Inżynierii Środowiska: materiały*, [red. L. Pawłowski, M.R. Dudzińska, A. Pawłowski], t. 1, PAN, Komitet Inżynierii Środowiska, Lublin 2005, s. 1351–1357.
- [5] Christensen N., Batstone D.J., He Z., Angelidaki I., Schmidt J.E., *Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from sewage sludge by anaerobic degradation*, „Water Science and Technology” 2004, Vol. 50, No. 9, s. 237–244.
- [6] Harrison E.Z., Oakes S.R., Hysell M., Hay A., *Organic chemicals in sewage sludges, Review*, „Science of the Total Environment” 2006, Vol. 367, s. 481–497.
- [7] Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach, Dz.U. z 2013 r., poz. 21.

- [8] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 13 lipca 2010 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych, Dz.U. z 2010 r. nr 137, poz. 924.
- [9] Dyrektywa 86/278/EEC Rady z dnia 12 czerwca 1986 r. w sprawie ochrony środowiska, w szczególności gleby, w przypadku wykorzystania osadów ściekowych w rolnictwie, <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ.do?uri=DD:15:01:31986L0278:PL:PDF> (10.03.2014).
- [10] Inglezakis V.J., Zorpas A.A., Karagianides A., Samaras P., Voukalli I., *European Union legislation on sewage sludge management*, [w:] *Proceedings of the 3rd International CEMEPE&SECOTOX Conference, Skiathos, June 19–24, 2011*, red. A. Kungolos a.a., Grafima Publ., Skiathos 2011, s. 475–480.
- [11] Gómez Palacios J.M., Ruiz de Apodaca A., Rebollo C., Azcárate J., *European policy on biodegradable waste: a management perspective*, http://www.bpeninsular.com/pdfs/European_Policy_on_Biodeg_W.pdf (10.03.2014).
- [12] Langenkamp H., Part P., Erhardt W., Pruess A., *Organic Contaminants in Sewage Sludge for Agricultural Use. Report European Commission, Joint Research Centre, Soil and Waste Unit, 2005*, http://ec.europa.eu/environment/waste/sludge/presentations/11_pruess.pdf (20.06.2012).
- [13] Vácha R., Vysloužilová M., Horváthová V., Čechmánková J., *Recommended maximum contents of persistent organic pollutants in sewage sludge for application on agricultural soils. Research Institute for Soil and Water Conservation, Prague*, „Plant Soil and Environment” 2006, No. 8, s. 362–367.
- [14] Working Document on Sludge 3rd Draft, 27 April 2000, Brussels (access date 08.09.05), WD 2000, file:///C:/Documents%20and%20Settings/Maria/Moje%20dokumenty/Downloads/EWA_WD_sludge_en.pdf (10.03.2014).
- [15] Working Document on Sludge and Biowaste, 21 September 2010, Brussels (access date 11.01.2011), WD 2010, wko.at/tird/industrie/indakt2010/Folge38/Working%20document%20on%20sludge%20and%20biowaste%20%20-%2021%20september%202010.p (10.03.2014).
- [16] Kapanen A., Vikman M., Rajasärkkä J., Virta M., Itavaara M., *Biotest for environmental quality assessment of composted sewage sludge*, „Waste Management” 2013, Vol. 33, s. 1451–1460.
- [17] Larsen S.B., Karakashev D., Angelidaki I., Schmidt J.E., *Ex-situ bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludge*, „Journal of Hazardous Materials” 2009, Vol. 164, s. 1568–1572.
- [18] Siebielska I., *Analiza porównawcza metod ekstrakcji wielopierścieniowych węglowodórów aromatycznych z osadów ściekowych*, „Ochrona Środowiska” 2008, nr 1, s. 51–54.
- [19] Khadhar S., Higashi T., Hamdi H., Matsuyama S., Charef A., *Distribution of 16 EPA-priority polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sludges collected from nine Tunisian wastewater treatment plants*, „Journal of Hazardous Materials” 2010, Vol. 183, s. 98–102.
- [20] Joa K., Panova E., Irha N., Teinmaa E., Lintelmann J., Kirso U., *Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in oil shale processing wastes: current practice and new trends*, „Oil Shale” 2009, Vol. 26, No. 1, s. 59–72.
- [21] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi, Dz.U. z 2002 r. nr 165, poz. 1359.

[22] O l e s z c z u k P., *Investigation of potentially bioavailable and sequestered forms of polycyclic aromatic hydrocarbons during sewage sludge composting*, „Chemosphere” 2007, Vol. 70, s. 288–297.

[23] O l e s z c z u k P., *Persistence of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sewage sludge-amended soli*, „Chemosphere” 2006, Vol. 65, s. 1616–1626.

JOANNA POLUSZYŃSKA

THE POSSIBILITY OF SOIL CONTAMINATION WITH POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS (PAHS) AS A RESULT OF APPLICATION OF MUNICIPAL SEWAGE SLUDGE

Keywords: sewage sludge, agriculture use, polycyclic aromatic hydrocarbons, soil.

The use of municipal sewage sludge on agriculture was in this day, in addition to storage, the most common way of their utilizations. In recent years, however, the limitation of storage of waste containing significant amounts of organic substances have been introduced. Municipal sewage sludge is mainly organic matter. After appropriate processing it can be used as a product that improves properties and structure of soil. Municipal sewage sludge may contain, according to the research, include certain amounts of polycyclic aromatic hydrocarbons, which could determine a danger contamination of soil with these compounds by soil application of sludge.

The article discusses the results of polycyclic aromatic hydrocarbons PAHs in sewage sludge, raw and processed, coming from one municipal sewage treatment plant. The results show a significant contamination of PAHs compounds of raw sewage sludge. Stabilization by hygienisation of quicklime show a decrease concentrations of PAHs in designated processed sediments. Results of the study were compared with the limit values of the projects of the European Commission in year 2000 and 2010.