

Maria Włodarczyk-Makuła

Badania przebiegu wymywania wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych z osadów ściekowych

Właściwie zagospodarowanie osadów ściekowych powinno nie tylko umożliwić wykorzystanie zawartych w nich substancji odżywczych i mikroelementów, a także zapobiec zanieczyszczeniu powierzchni ziemi i wód podziemnych przez takie substancje toksyczne, jak np. wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) [1–6]. W prawodawstwie polskim nie jest normowana zawartość WWA w osadach stosowanych w rolnictwie, natomiast substancje te są uwzględnione w propozycji zmian dyrektywy Unii Europejskiej 75/442/EWG, wg której dopuszczalne sumaryczne stężenie 11 związków aromatycznych (acenaften, fenantren, fluoren, fluoranten, piren, benzo(b)fluoranten, benzo(j)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(a)piren, benzo(g,h,i)perylen, indeno(1,2,3-c,d)piren) będzie wynosić 6 mg/kg (w przeliczeniu na suchą masę) [7].

Zawartość WWA w osadach ściekowych uzależniona jest od rodzaju ścieków dopływających do oczyszczalni, a także udziału i rodzaju ścieków przemysłowych oraz deszczowych. Choć WWA uważane są za substancje trudno rozpuszczalne w wodzie, udowodniono, że mogą one ulegać wymywaniu przez wody opadowe i wraz z najdrobniejszymi cząstkami zawieszin migrować ze składowanych odpadów do wód podziemnych [8–10].

Mając na uwadze niekorzystny wpływ osadów zawierających WWA na gleby i wody podziemne, w niniejszej pracy podjęto próbę określenia przebiegu wymywania WWA z osadów ściekowych. Zakres pracy obejmował:

- analizę jakościowo-ilościową WWA w osadzie pobranym z oczyszczalni ścieków,
- wymywanie WWA z osadu w warunkach nieprzepływowych,
- wymywanie WWA z osadu w warunkach przepływowych,
- oznaczenia WWA w osadzie nieprzemycanym, przechowywanym w laboratorium przez 8 tygodni (próbka kontrolna).

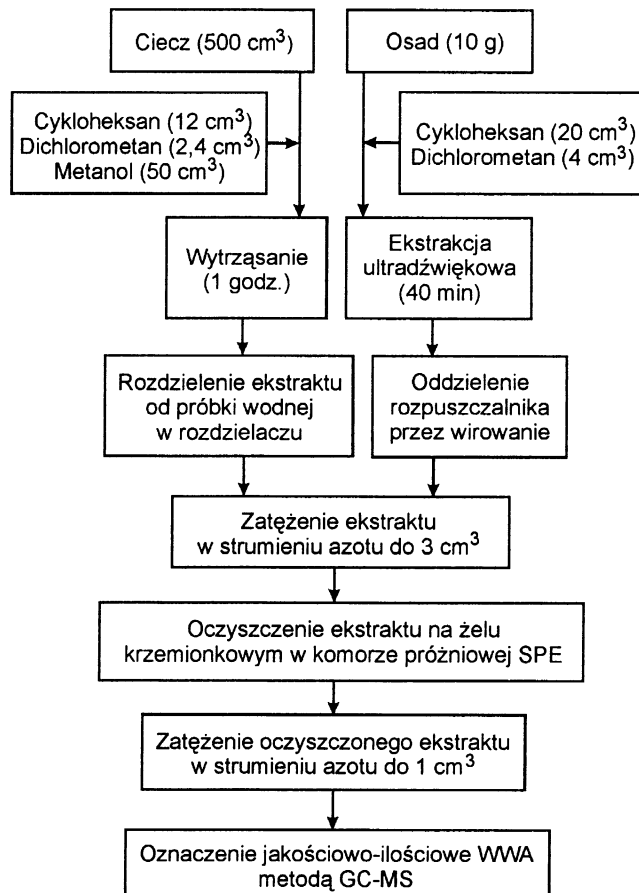
Metodyka badawcza

Do badań wykorzystano osad pobrany z miejskiej oczyszczalni ścieków, która pracowała w układzie mechaniczno-biologicznym, z symultanicznym strącaniem fosforu. Przeróbka osadów obejmowała zagęszczanie, dwustopniową mezofilową fermentację metanową oraz odwadnianie wspomaganie polielektrolitem Zetag. W osadzie odwodnionym na prasie

filtracyjnej oznaczono zawartość suchej masy, a także pH, zasadowość i kwasowość wyciągu wodnego [11]. Zawartość WWA określono zgodnie z metodyką przedstawioną na rysunku 1.

Pobrano osad podzielono na trzy części: jedną przeznaczono do badań wymywania w warunkach nieprzepływowych, drugą – przepływowych, natomiast trzecią pozostawiono jako próbkę kontrolną.

Wymywanie w warunkach nieprzepływowych przeprowadzono stosując metodę wyciągu wodnego [12], natomiast wymywanie WWA w warunkach przepływowych przeprowadzono metodą kolumnową, polegającą na zraszaniu powierzchni osadów ustalonymi dawkami wody destylowanej. Sposób ten pozwolił na odtworzenie rzeczywistych warunków panujących w środowisku. Dawki wody obliczono na podstawie średniodobowych opadów atmosferycznych z wielolecia



Rys. 1. Metodyka analityczna oznaczania WWA

z uwzględnieniem wysokości warstwy pokrywy śnieżnej charakterystycznej dla terenu składowania osadów. Kolumnę lizymetryczną wykonano z nieprzezroczystej rury (PVC) o średnicy 100 mm, którą zaopatrzone w perforowane nieruchome dno. Miąższość warstwy osadów wynosiła 0,3 m. Zraszanie osadów prowadzono trzykrotnie w ciągu doby. Badania prowadzono przez 8 tygodni, zatem symulowany okres narażenia osadów na opady wynosił 24 tygodnie. Objętość wycieków mierzono codziennie, a ekstrakcję WWA prowadzono w odstępach 2-lub 3-dobowych, przy czym otrzymane ekstrakty łączono w próbki tygodniowe. Próbkę kontrolną stanowił osad niezraszany przechowywany w warunkach laboratoryjnych przez 8 tygodni.

Przygotowanie próbek do oznaczenia WWA polegało na ich ekstrakcji ciecz–ciecz (odcieki z kolumny) lub ciało stałe–ciecz (osady). Do próbek osadów dodano cykloheksan i dichlorometan, natomiast do infiltrującej cieczy metanol, cykloheksan i dichlorometan. Wprowadzenie metanolu miało na celu poprawę desorpcji WWA z frakcji drobnych zawiesin wymywanych z osadów, zgodnie z zaleceniem normy dotyczącej oznaczania zawartości WWA w wodach [13]. Próbki stałe poddano ekstrakcji ultradźwiękowej, natomiast ciekłe – wytrząsaniu. Ekstrakty oddzielono od próbek przez odwirowanie. Oczyszczanie ekstraktów przeprowadzono techniką SPE na żelu krzemionkowym, a zatężanie ekstraktów w strumieniu azotu. Oznaczenia jakościowo-ilościowe 16 WWA przeprowadzono z wykorzystaniem chromatografu gazowego sprzężonego ze spektrometrem masowym (GC-MS). Dla przyjętej metodyki przygotowania próbek do oznaczeń jakościowo-ilościowych WWA wyznaczono odzyski wzorcowej mieszaniny WWA (Mix 17 PAHs w mieszaninie benzenu i dichlorometanu (1:1)).

Wyniki badań

Osad odwodniony na prasach filtracyjnych zawierał 21% suchej masy, natomiast jego wyciąg wodny charakteryzował się lekko zasadowym odczynem ($\text{pH}=7,8$) oraz kwasowością i zasadowością odpowiednio $6,9 \text{ val/m}^3$ i $28,5 \text{ val/m}^3$. Zatem wartości oznaczonych parametrów osadów były typowe dla odwodnionych osadów ustabilizowanych.

Odzyski dodanego wzorca wahały się dla próbek odcieków w granicach $38\pm 66\%$, natomiast dla osadów – $33\pm 64\%$, w zależności od rodzaju węglowodoru. Uzyskane wyniki należy uznać za zadowalające, ponieważ dla złożonych matryc organicznych, kiedy mieszaninę wzorcową dodaje się bezpośrednio do próbki przed zadaniem rozpuszczalników, uzyskanie wyższych wartości odzysku jest bardzo trudne [2].

Wymywanie WWA z osadu w warunkach nieprzepływowych

Wyniki badań wymywania WWA prowadzonego w warunkach nieprzepływowych przedstawiono w tabeli 1, w której zamieszczono także wartości rozpuszczalności WWA w wodzie [14]. Stwierdzono, że sumaryczne stężenie oznaczonych związków wynosiło średnio $7796,2 \mu\text{g/m}^3$. Stężenia poszczególnych WWA były niższe niż ich rozpuszczalność w wodzie, z wyjątkiem benzo(g,h,i)perylenu, którego stężenie było 2-krotnie wyższe niż jego wartość graniczna. Stężenia bliskie granicy rozpuszczalności osiągnęły takie związki, jak benzo(k)fluoranten i dibenzo(a,h)antracen, co było spowodowane

obecnością związków organicznych wpływających korzystnie na ich rozpuszczalność. Węglowodory o wysokiej rozpuszczalności były wymywane w takim stopniu, że występowały w stężeniach dużo niższych niż w stanie nasycenia. W otrzymanym wyciągu wodnym oznaczono wysokie stężenia fluorantenu, benzo(a)antracenu ($>700 \mu\text{g/m}^3$), fenantrenu, pirenu oraz naftalenu ($618+687 \mu\text{g/m}^3$), najniższe stężenie ($\leq 60 \mu\text{g/m}^3$) odnotowano dla acenaftyleny, natomiast stężenia pozostałych węglowodorów mieściły w granicach $155,9+595,3 \mu\text{g/m}^3$.

Wymywanie WWA z osadu w warunkach przepływowych

W procesie wymywania WWA z osadów w warunkach przepływowych obecność 16 węglowodorów aromatycznych stwierdzano w większości próbek odpływających z kolumny. Wyniki oznaczeń ilościowych poszczególnych WWA (tab. 2) pokazują zmiany zawartości analizowanych związków podczas 6-miesięcznego symulowanego okresu składowania osadów.

W pierwszym tygodniu badań przenikanie WWA do wody było bardzo słabe, co należy przypisać silnym wiązaniom adsorpcyjnym na cząstkach stałych. Wtedy sumaryczne stężenie WWA wynosiło $282,6 \mu\text{g/m}^3$ i było 27-krotnie niższe niż w wyciągu wodnym. Po dwóch tygodniach zraszania osadów sumaryczne stężenie WWA w odcieku było prawie 4-krotnie wyższe. Nie wszystkie jednak związki wymywane były z jednakową zwiększoną intensywnością. Stężenia węglowodorów lżejszych, łatwiej rozpuszczalnych w wodzie, były od 4- do ponad 7-krotnie wyższe, natomiast pozostałych – podobne lub wyższe co najwyżej 2,8-krotnie. W kolejnych wyciekach (po trzech, czterech i pięciu tygodniach) odnotowano gwałtowny wzrost stężenia WWA do $9433,3 \mu\text{g/m}^3$. Było to spowodowane bardzo wysokimi zawartościami cięższych (5- i 6-pierścieniowych) węglowodorów, chociaż są one uważane za silnie związane z matrycą (logarytm współczynnika podziału oktanol/woda wyższy od 7). Zaobserwowano szczególnie wysoki (263-krotny) wzrost stężenia indeno(1,2,3-c,d)pirenu, a także benzo(b)fluorantenu, benzo(g,h,i)perylenu i benzo(a)pirenu. Oznacza to, że związki te mogą uwalniać się z osadów w wysokich stężeniach, lecz dopiero po długotrwałym działaniu infiltrującej wody. Maksymalne stężenia dla badanej warstwy osadu przypadły na piąty tydzień zraszania, odpowiadający czwartemu miesiącowi składowania. Podczas dalszego zraszania osadów sumaryczne stężenia WWA były coraz niższe, a jednocześnie odnotowano wysokie stężenia naftalenu i acenaftenu.

Na rysunku 2 przedstawiono przebieg wymywania naftalenu i 3-pierścieniowych WWA z osadu, natomiast na rysunkach 3, 4 i 5 – odpowiednio 4-pierścieniowych, 5- i 6-pierścieniowych WWA. Przebieg wymywania poszczególnych związków był zróżnicowany. Pewne podobieństwa można zaobserwować jedynie w odniesieniu do 4-, 5- i 6-pierścieniowych WWA, które były wymywane najintensywniej w piątym tygodniu badań. Pozostałe węglowodory wymywane były równomiernie przez cały czas badań. Można więc uważać, że narażenie środowiska wodnego na zanieczyszczenie tymi związkami może być długotrwałe.

Na podstawie stężeń WWA w odciekach z osadów oraz objętości odcieków i masy osadu wyliczono, że podczas 6-miesięcznego symulowanego składowania z 1 kg osadu

Tabela 1. Rozpuszczalność i stężenie WWA w wyciągach wodnych (wymywanie w warunkach nieprzepływowych)

Rodzaj WWA	Rozpuszczalność WWA $\mu\text{g}/\text{m}^3$ [12]	Stężenie WWA, $\mu\text{g}/\text{m}^3$		
		próbka 1	próbka 2	średnia
Naftalen	$31\,700 \cdot 10^3$	604,3	632,3	618,3
Acenaftylen	$3\,470 \cdot 10^3$	62,1	54,5	58,3
Acenaften	$3\,930 \cdot 10^3$	175,1	136,6	155,9
Fluoren	$1\,980 \cdot 10^3$	214,8	191,8	203,3
Fenantren	$1\,290 \cdot 10^3$	719,8	655,1	687,5
Antracenen	$73 \cdot 10^3$	343,3	411,2	377,2
Fluoranten	$260 \cdot 10^3$	645,8	833,9	739,9
Piren	$135 \cdot 10^3$	569,8	804,1	687,0
Benzo(a)antracenen	$14 \cdot 10^3$	597,9	819,2	708,6
Chryzen	$2 \cdot 10^3$	465,2	786,6	625,9
Benzo(b)fluoranten	$1,2 \cdot 10^3$	412,5	521,2	466,9
Benzo(k)fluoranten	$0,55 \cdot 10^3$	348,2	511,9	430,1
Benzo(a)piren	$3,8 \cdot 10^3$	398,2	522,5	460,4
Indeno(1,2,3-c,d)piren	$62 \cdot 10^3$	528,6	661,9	595,3
Dibenzo(a,h)antracenen	$0,50 \cdot 10^3$	445,2	468,1	456,7
Benzo(g,h,i)perylen	$0,26 \cdot 10^3$	481,4	568,3	524,9
Suma WWA	–	7 012,2	8 579,2	7 796,2

Tabela 2. Stężenie WWA w odciękach wodnych z osadu (wymywanie w warunkach przepływowych w czasie 1+8 tyg.)

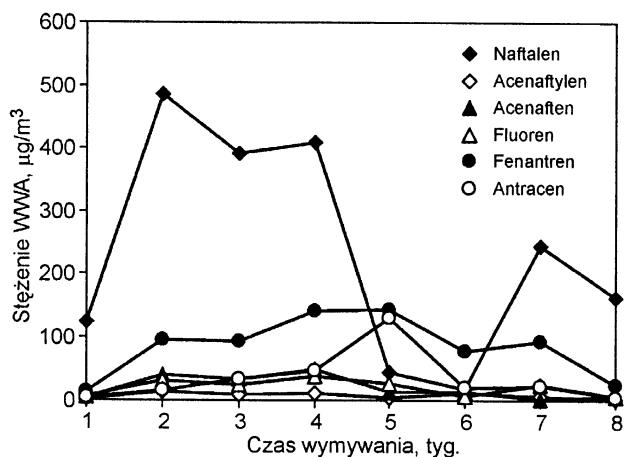
Rodzaj WWA	Stężenie WWA, $\mu\text{g}/\text{m}^3$							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Naftalen	124,5	485,4	392,1	409,2	45,2	17,5	243,7	161,9
Acenaftylen	1,8	12,5	8,1	10,1	4,4	11,3	6,7	2,5
Acenaften	5,0	38,6	32,4	49,2	13,9	113,0	1,8	6,4
Fluoren	6,0	31,3	25,2	37,2	25,9	17,2	23,9	7,6
Fenantren	14,0	94,5	93,1	141,7	142,3	76,6	91,7	23,2
Antracenen	3,5	14,3	33,3	45,3	130,2	19,3	22,6	3,6
Fluoranten	15,3	100,2	87,4	150,5	391,6	97,0	128,0	32,8
Piren	15,2	100,3	120,4	170,4	448,4	108,8	95,3	37,3
Benzo(a)antracenen	12,3	56,9	105,2	248,4	513,6	216,4	74,8	67,8
Chryzen	14,1	63,9	122,6	248,4	731,2	115,8	247,8	82,3
Benzo(b)fluoranten	12,5	10,0	62,3	187,3	964,7	141,6	123,3	120,6
Benzo(k)fluoranten	12,0	14,0	62,3	237,7	553,1	190,5	150,5	104,8
Benzo(a)piren	11,1	31,5	79,6	232,3	897,6	174,7	123,4	107,6
Indeno(1,2,3-c,d)piren	12,4	34,4	22,4	307,6	3162,3	621,2	53,7	145,6
Dibenzo(a,h)antracenen	11,1	28,2	1,4	274,0	488,9	143,3	144,3	162,4
Benzo(g,h,i)perylen	11,8	0	2,8	357,9	920,0	202,0	208,4	125,5
Suma WWA	282,6	1 116,0	1 250,6	3 107,2	9 433,3	2 266,2	1 739,9	1 191,9

zostało wymyte $10,2 \mu\text{g}$ WWA (tab. 3), co stanowiło 1,18% początkowego stężenia. Należy jednak podkreślić, że stopień wymywania poszczególnych związków nie był jednakowy i wahał się w granicach $0,13 \div 17,2\%$ początkowej zawartości WWA w osadzie. Do węglowodorów uwalnianych najłatwiej należały benzo(g,h,i)perylen (17,2% początkowej zawartości), indeno(1,2,3-c,d)piren (12,6%) oraz benzo(k)fluoranten (5,8%). Do najtrudniej wymywanych zaliczyć należy fluoren (0,13%), fenantren (0,13%) oraz acenaftylen (0,22%).

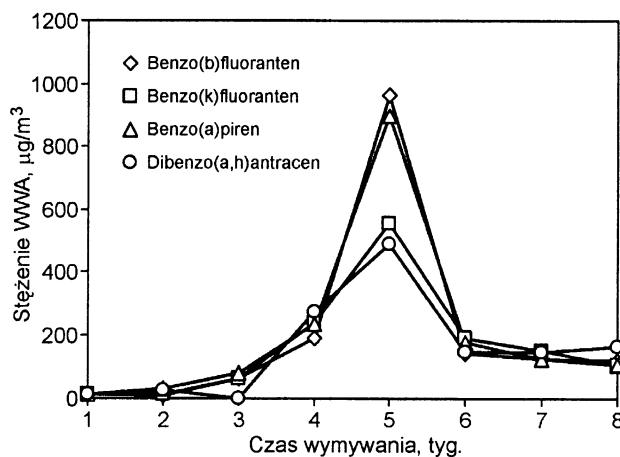
Na szczególną uwagę podczas badań przepływowych zasługuje zachowanie benzo(a)pirenu. Odnotowano bowiem, że ilość tego związku wymyta z jednostkowej masy osadu stanowiła około 3,7%, a jego zawartość w osadzie przemytym wynosiła około 92,7% wartości początkowej. Świadczyło to o wysokiej trwałości benzo(a)pirenu w osadach, co stanowi zagrożenie zanieczyszczenia wód przez długi czas. Spostrzeżenie to jest istotne ze względu na wysoką kancer- i mutagenność tego węglowodoru.

Tabela 3. Zawartość WWA w osadzie (w przeliczeniu na suchą masę)

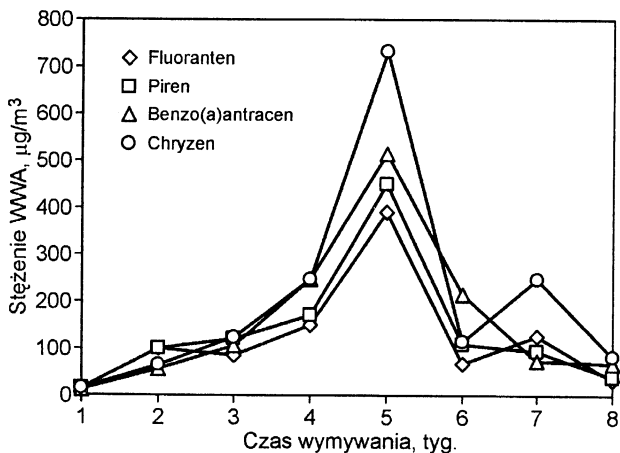
Rodzaj WWA	Przed wymywaniem μg/kg	Ilość wymyta z osadu po 8 tyg. μg/kg	W osadach przemysłowych μg/kg	W osadach nieprzemysłowych μg/kg
Naftalen	64,2	0,9	21,3	49,4
Acenaftylen	11,6	0,1	1,1	2,7
Acenaften	37,7	0,1	8,2	12,8
Fluoren	59,9	0,8	13,7	26,5
Fenantren	236,1	0,3	49,0	119,6
Antracen	26,4	0,1	9,4	16,0
Fluoranten	87,4	0,5	46,4	149,8
Piren	56,7	0,5	41,1	123,3
Benzo(a)antracen	53,3	0,6	19,5	18,5
Chryzen	34,4	0,8	21,2	16,9
Benzo(b)fluoranten	41,1	0,7	15,8	8,6
Benzo(k)fluoranten	10,4	0,6	13,8	6,4
Benzo(a)piren	21,9	0,8	20,3	3,9
Indeno(1,2,3-c,d)piren	15,9	2,0	19,2	6,1
Dibenzo(a,h)antracen	3,3	0,6	14,1	2,7
Benzo(g,h,i)perylene	28,3	0,8	19,5	8,4
Suma WWA	788,6	10,2	333,6	571,6



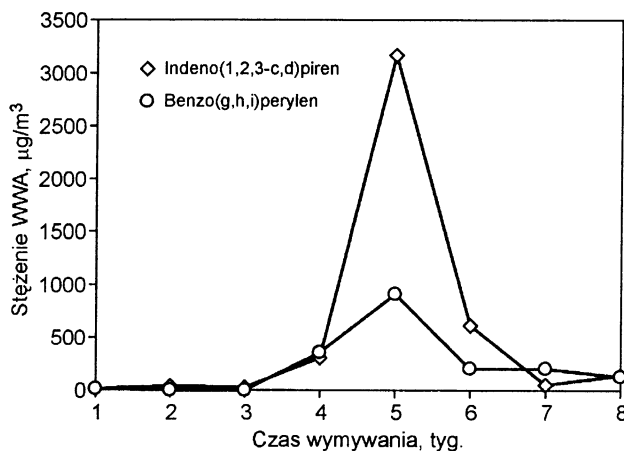
Rys. 2. Przebieg wymywania naftalenu i 3-pierścieniowych WWA



Rys. 4. Przebieg wymywania 5-pierścieniowych WWA



Rys. 3. Przebieg wymywania 4-pierścieniowych WWA



Rys. 5. Przebieg wymywania 6-pierścieniowych WWA

Oznaczenia zawartości WWA dokonano także w osadach pobranych z oczyszczalni przed wymywaniem WWA, w osadach przemitych po dwumiesięcznym okresie zraszania oraz w osadach nie przemitych (próbka kontrolna). Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że we wszystkich badanych próbkach osadu najwyższe stężenia osiągnęły fenantren, fluoranten i piren, a w osadzie pobranym bezpośrednio z oczyszczalni – także naftalen. Najwyższe stężenie WWA (788,5 ng/kg) zaobserwowano w osadach pobranych bezpośrednio z oczyszczalni przed wymywaniem. W osadach przemitych stężenie WWA było o 58% niższe od zawartości początkowej, natomiast w osadach nie narażonych na działanie wody tylko o 28% niższe. Z odnotowanych różnic w stężeniu WWA w osadach przed procesem wymywania, przemitych i pozostawionych bez dostępu wody wynika, że podczas składowania osadów zachodziły wielokierunkowe biotyczne i abiotyczne przemiany WWA, przy czym przemiany te były bardziej intensywne w osadach narażonych na działanie infiltrującej wody.

Wnioski

◆ WWA ulegały wymywaniu z osadów ściekowych zarówno podczas badań w warunkach nieprzepływowych jak i przepływowych, przy czym maksymalne stężenia niektórych WWA (chryzen oraz 5- i 6-pierścieniowe WWA) w odciekach z kolumn były wyższe niż w wyciągach wodnych.

◆ Stężenia badanych WWA były niższe niż ich rozpuszczalność w wodzie, z wyjątkiem benzo(g,h,i)peryleny.

◆ Stężenia poszczególnych WWA w wodzie infiltrującej przez warstwę osadu zależały od czasu kontaktu oraz od rodzaju węglowodoru (WWA o niższej rozpuszczalności w wodzie uwalniały się z osadów później niż związki o stosunkowo wysokiej rozpuszczalności).

◆ Stopień wymywania poszczególnych WWA wahał się w granicach 0,13+17,2% w stosunku do ich początkowej zawartości (dla sumy WWA – 1,18%).

◆ Wykorzystanie osadów ściekowych w rolnictwie może stanowić długotrwałe zagrożenie zanieczyszczenia środowiska glebowego i wodnego wielopierścieniowymi węglowodarami aromatycznymi.

Niniejszą pracę wykonano w ramach projektu badawczego nr 3TO9C-033-19, sfinansowanego przez Komitet Badań Naukowych w latach 2000–2002.

LITERATURA

1. J. OLESZKIEWICZ: Gospodarka osadami ściekowymi. Wyd. Lem, Kraków 1998.
2. M. JANOSZ-RAJCZYK, E. WIŚNIEWSKA, M. WŁODARCZYK-MAKUŁA: Preliminary studies under separation method effect on PAHs extraction from digested sewage sludge. Chem. Anal., 2001, Vol. 46, pp. 633–645.
3. P. W. KIRK, J. N. LESTER: The rate of polycyclic aromatic hydrocarbons during sewage sludge digestion. Environ. Technol., 1990, No. 12, pp. 13–20.
4. W. WEISSENFELDS, H. J. KLEWER, J. LANGHOFF: Adsorption of PAHs by soil particles: influence on biodegradability and biotoxicity. Appl. Microbiol. Biotechnol., 1992, Vol. 36, pp. 689–696.
5. S. R. WILD, K. C. JONES: The polynuclear aromatic hydrocarbons (PAH) content of archived sewage sludges. Chemosphere, 1990, Vol. 20, No. 6, pp. 703–716.
6. B. JANOSZKA, W. BĄKOWSKI, D. BODZEK: Występowanie i oznaczenie wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w osadach ściekowych. Ochrona Środowiska, 1993, nr 1–2, ss. 39–44.
7. M. J. GROMIEC: Kierunki planowanych zmian dyrektywy osadowej w Unii Europejskiej. Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Konferencje 42, Częstochowa 2001, ss. 18–30.
8. A. POPENDA, M. WŁODARCZYK-MAKUŁA, M. JANOSZ-RAJCZYK: WWA w osadzie z oczyszczalni przemysłowej. Arch. Ochr. Środ., 2002, No. 3, pp. 89–98.
9. M. WŁODARCZYK-MAKUŁA: Contamination of aquatic environment by polycyclic aromatic hydrocarbons leached from industrial waste dumps. Schadstoffatlas Osteuropa, Berlin 1993, pp. 258–263.
10. I. TWARDOWSKA, M. WŁODARCZYK-MAKUŁA: Occurrence of leaching of polycyclic aromatic hydrocarbons generated at steelworks. Journal of Public Health, 1993, No. 1–3, pp. 164–169.
11. W. HERMANOWICZ: Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków. Arkady, Warszawa 1999.
12. Polska Norma PN-Z-15009: Odpady stałe. Przygotowanie wyciągu wodnego.
13. Polska Norma PN-80/C-04544/00: Badania zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA).
14. B. MALISZEWSKA-KORDYBACH: Trwałość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w glebie. Praca habilitacyjna, Wydawnictwo Instytutu Upraw, Nawożenia i Gleboznawstwa, nr 1(4), Puławy 1993.

Włodarczyk-Makuła, M. Leaching of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Sewage Sludge. Ochrona Środowiska 2003, Vol. 25, No. 2, pp. 43–47.

Abstract: Laboratory investigations were carried out into the leaching of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from digested sewage sludge. The tests were run under static (water extract method) and dynamic conditions (lysometric columns), the latter enabling a simulation of the real wastes storage environment. PAH separation from the solid samples was performed with the sonification extraction method, using cyclohexane and dichloromethane. To separate the PAHs from liquid samples, use was made of the periodic extraction method, involving

methanol, cyclohexane and dichloromethane. Each sample was analyzed by gas chromatography and mass spectrometry for the presence of the 16 PAHs included in the US EPA list. All of them were detected both in the digested sludge and in the water extract. PAH concentration in the water extract averaged 7795.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, whereas that in the leachates ranged from 282.6 to 9433.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. The highest PAH concentrations were measured after 5 weeks of the experiments. The quantity of the PAHs leached during the 6-month study amounted to 1.18% of their initial content in the sewage sludge.

Keywords: Sewage sludge, polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs leaching.