

BILANS WIELOPIERŚCIENIOWYCH WĘGLOWODORÓW  
AROMATYCZNYCH W GLEBIE LEKKIEJ UŻYŹNIONEJ  
OSADEM ŚCIEKOWYM\*

*S. Baran, P. Oleszczuk*

Instytut Gleboznawstwa i Kształtowania Środowiska Przyrodniczego, Akademia Rolnicza  
ul. Leszczyńskiego 7, 20-069 Lublin  
e-mail: patol@consus.ar.lublin.pl

**Streszczenie.** W pracy oceniano wpływ użyźniania gleby lekkiej osadem ściekowym na zawartość w niej wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA). Na podstawie uzyskanych danych stwierdzono, że przy dawce  $75 \text{ Mg}\cdot\text{ha}^{-1}$ , 70% WWA znajdujących się w osadzie zostało wprowadzone do gleby. Przy dawkach  $150 \text{ Mg}\cdot\text{ha}^{-1}$  i  $600 \text{ Mg}\cdot\text{ha}^{-1}$ , niemal całkowita zawartość WWA (92%) obecna w osadzie ściekowym znalazła się w glebie. Analiza wybranych WWA (fluoranten, benzo[a]piren) wykazała, że większość z tych związków ulega rozproszeniu w środowisku.

**Słowa kluczowe:** osady ściekowe, użyźnianie gleb, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, trwale zanieczyszczenia organiczne.

WSTĘP

Jednym ze sposobów zagospodarowania osadów ściekowych jest rolnicze bądź przyrodnicze ich wykorzystanie. Sposób ten preferowany jest w krajach Unii Europejskiej, Stanach Zjednoczonych i Kanadzie, gdzie ponad 1/3 osadów ściekowych jest w ten sposób utylizowana [15]. Osad ściekowy jest tanim źródłem azotu i fosforu, ponadto wpływa na poprawienie właściwości gleb.

Istnieje jednak, jak wykazują liczne prace [1,2,6,8,10] niebezpieczeństwo, że w wyniku rolniczego wykorzystania osadów ściekowych do gleby mogą zostać wprowadzone trwale zanieczyszczenia organiczne. Jedną z grup związków

---

\* Praca wykonana w ramach projektu badawczego Nr P06H 062 20.

zaliczanych do tych zanieczyszczeń są powszechnie występujące w osadach ściekowych wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA). Takie właściwości WWA jak niska rozpuszczalność w wodzie i wysokie powinowactwo do tłuszczów, sprzyjają ich trwałości w środowisku i stwarzają niebezpieczeństwo wniknięcia do łańcucha pokarmowego człowieka, co biorąc pod uwagę ich silne właściwości mutagenne i/lub kancerogenne może istotnie zagrażać zdrowiu ludzi.

Wprowadzanie zatem do gleby osadu ściekowego bez kompleksowego rozpoznania jego właściwości, a szczególnie zawartości trwałych zanieczyszczeń organicznych (w tym WWA) może stwarzać zagrożenie dla łańcucha pokarmowego.

#### MATERIAŁY I METODY

Blok doświadczalny stanowiło sześć poletek, każde o powierzchni 15 m<sup>2</sup>, założonych na glebie lekkiej wytworzonej z piasku słabogliniastego (typ – gleba bielkowa). Zastosowana w doświadczeniu gleba charakteryzowała się dużym zakwaszeniem oraz wadliwymi właściwościami sorpcyjnymi. Stwierdzono w niej również niewielkie ilości substancji organicznej (11,2 g/kg) i azotu ogółem (1,4 g/kg).

Jednorodność gleby pozwoliła na wyeliminowanie losowego rozmieszczenia poletek, a o ich kolejności zdecydowały rosnące dawki osadu (w Mg·ha<sup>-1</sup>): 0 (0%), 30 (1%), 75 (2,5%), 150 (5%), 300 (10%), 600 (20%). Osad wymieszano z powierzchnią warstwą gleby do głębokości 20 cm. Próbkę gleb z doświadczenia poletkowego pobierano po okresie 2-3 dni od wprowadzenia osadu ściekowego. Uznano, że jest to najdogodniejszy okres, w którym dojdzie do integracji osadu z glebą, a jednocześnie nie będą miały miejsca procesy degradacji i tworzenia się pozostałości związanej.

W doświadczeniu wykorzystano ziemisty, przefermentowany osad ściekowy z mechaniczno-biologicznej oczyszczalni ścieków, powstały z oczyszczania ścieków komunalnych (70%) i przemysłowych (30%).

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne ekstrahowano z gleby i osadu ściekowego dichlorometanem przy zastosowaniu techniki ultradźwiękowej, ekstrakty oczyszczano metodą SPE, natomiast analizę ilościową i jakościową wykonano na chromatografii cieczowej z detekcją UV. Do rozdzielania WWA wykorzystano kolumnę Spherisorb-PAH (Schambeck SFD GmbH, Niemcy) [5].

#### ZAŁOŻENIA TEORETYCZNE

W sprzyjających warunkach WWA mogą ulegać w glebie procesom rozkładu biologicznego lub/i fizykochemicznego, a zakres i szybkość tych procesów zależą zarówno od czynników środowiskowych, jak i od właściwości tych węglowodó-

rów. Zasadniczo jednak większość WWA silnie przeciwstawia się procesom biologicznym i wykazuje tendencję do pozostawania w środowisku glebowym [9].

Trwałe zanieczyszczenia organiczne akumulują się głównie w powierzchniowych warstwach gleby zarówno w skutek wysokiego powinowactwa ich do materii organicznej, jak również niskiej ich rozpuszczalności w wodzie [9,11].

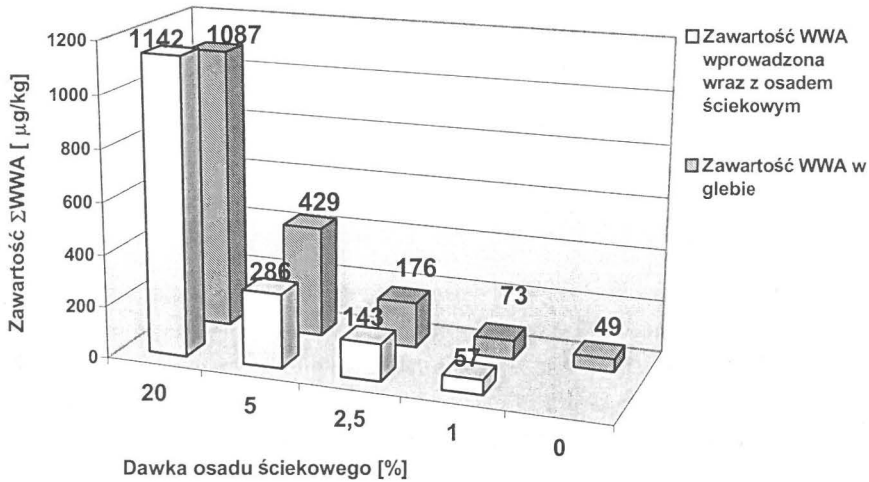
Uważa się, że sorpcja hydrofobowych zanieczyszczeń organicznych przez substancję organiczną gleby odgrywa najistotniejszą rolę w ich obecności i przemieszczaniu się w środowisku glebowym [13]. Jej intensywność zależy od pochodzenia, masy cząsteczkowej oraz polarności substancji humusowych. Jednakże skład substancji organicznej gleby nie wywiera tak istotnego wpływu jak jej ilość. Proces sorpcji znacznie spowalnia przemieszczanie się trwałych zanieczyszczeń organicznych (TZO) w glebach. Ponadto silnie zaadsorbowane zanieczyszczenia wykazują ograniczony dostęp dla mikroorganizmów glebowych, przez co spowalniają procesy ich rozkładu [14]. W wyniku sorpcji obserwuje się również ograniczenie degradacji fizykochemicznej (ulatnianie).

Dodatek osadu ściekowego wpływa na zmiany właściwości gleb. Następuje zarówno wzrost ilości węgla, jak również obserwuje się zmianę jakości materii organicznej [4]. Intensywność zmian uzależniona jest od wielkości dawki oraz od czasu jaki upłynął od jego wprowadzenia. Zwiększenie ilości materii organicznej warunkuje sorpcję, a tym samym zwiększenie trwałości wprowadzonych wraz z osadem zanieczyszczeń. Z drugiej jednak strony wraz z osadem wprowadzane są składniki pokarmowe stanowiące, źródło makro- i mikroelementów koniecznych dla funkcjonujących w glebie mikroorganizmów, wpływając pozytywnie na ich ilość i wzrost. W znacznym stopniu rozkład i przemieszczanie się wprowadzonych zanieczyszczeń zależy od trwałości utworzonych połączeń ze składnikami gleby [7].

## WYNIKI I DYSKUSJA

### Zawartość sumaryczna 16 WWA

Analizując przedstawione na Rys. 1 dane obserwuje się wyraźne zróżnicowanie w zawartości sumy WWA w zależności od zastosowanej dawki osadu ściekowego. Na poletkach z dawkami osadu 20, 2,5 i 1% zawartość WWA wprowadzona wraz z osadem ściekowym (wartości obliczone teoretycznie) oraz zawartość WWA w glebie kontrolnej, były wyższe niż rzeczywiście oznaczono w glebie (Rys. 1).



Rys. 1. Zawartość sumy 16 WWA w osadzie ściekowym i w glebie użyźnionej osadem.

Fig. 1. The sum of 16 PAHs concentration in sewage sludge and sewage sludge-amended soil.

Związane to jest bezpośrednio z właściwościami WWA. W obrębie grupy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych występują związki o różnicowanych właściwościach fizykochemicznych. Związki te mimo dużej trwałości w środowisku glebowym, mogą również ulegać degradacji foto-chemicznej i/lub biologicznej oraz ulatniać się z gleby do atmosfery.

Część z nich – przede wszystkim – o dwóch i trzech pierścieniach w cząsteczce należy do związków mobilnych, które mogą ulegać wypłukiwaniu z gleby bądź ulatnianiu się do atmosfery. Z kolei WWA o 4-6 pierścieniach należą do związków trwałych, opierających się procesom wymywania i ulatniania. Łączą się one jednak z materią organiczną, a siła tych oddziaływań jest różna i zależy zarówno od rodzaju związku, jak również charakteru materii organicznej. Nie bez znaczenia jest także czas kontaktu zanieczyszczenia z glebą. Obserwowano istotnie zmniejszenie się dostępności tych związków wraz z upływem czasu [3,14]. W pewnych przypadkach w wyniku oddziaływania materii organicznej z WWA może tworzyć się tzw. pozostałość związana.

Obliczone teoretycznie wartości wskazują, że w przypadku dawek: 600 (20%) i 75 (2,5%)  $\text{Mg}\cdot\text{ha}^{-1}$  straty WWA nie przekraczały 9%, natomiast w przypadku dawki 30 (1%)  $\text{Mg}\cdot\text{ha}^{-1}$  były kilkakrotnie wyższe i wynosiły około 30% (Rys. 1).

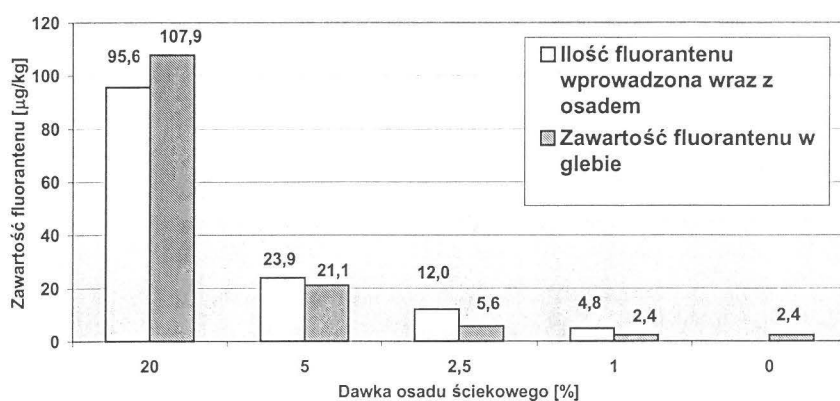
Jedynie w jednym przypadku (5%) zaobserwowano tendencję odwrotną niż opisaną powyżej. Przy dawce  $150 \text{ Mg}\cdot\text{ha}^{-1}$  (5%) oznaczono o około 29% więcej WWA w glebie niż obliczono teoretycznie. Tłumaczyć to można kwestią rozpródnienia osadu ściekowego w glebie. Na problem ten zwracają uwagę również inni autorzy [1,16]. Ponadto w niektórych pracach można znaleźć informacje, że gleby wzbogacone w materię organiczną wykazują zwiększoną zdolność pochłaniania zanieczyszczeń organicznych z atmosfery. Dotyczy to przede wszystkim gleb z substancją organiczną pochodzenia antropogenicznego.

### Zawartość fluorantenu i benzo[a]pirenu

Przy wyborze bliższej charakterystyki opisywanych węglowodorów, kierowano się faktem, że zostały opracowane normy ich zawartości w osadzie ściekowym wykorzystywanym w celach rolniczych [12].

Na Rys. 2 i 3 przedstawiono uzyskane wyniki, które wskazują, że podobnie jak w przypadku sumarycznej zawartości WWA, również i tutaj stwierdzono zróżnicowanie w zależności od dawki.

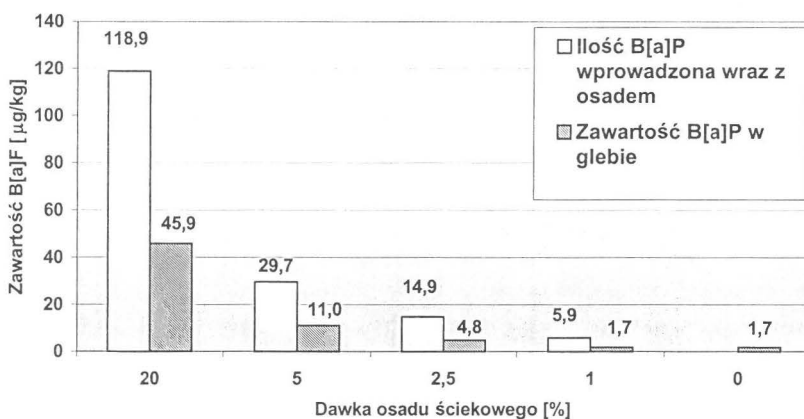
W przypadku fluorantenu jedynie przy dawce  $600 \text{ Mg}\cdot\text{ha}^{-1}$  (20%) oznaczono więcej tego związku w glebie po wprowadzeniu osadu niż obliczono teoretycznie. W pozostałych przypadkach odnotowano tendencję odwrotną. Dla dawki  $150 \text{ Mg}\cdot\text{ha}^{-1}$  (5%), wraz z osadem wprowadzono do użyźnianej gleby aż 80% fluorantenu, podczas gdy na poletka z dawką osadu 30 (1%) i 75 (2,5%)  $\text{Mg}\cdot\text{ha}^{-1}$  jedynie 40 i 34%.



Rys. 2. Zawartość fluorantenu wprowadzonego wraz z osadem ściekowym (wartość oszacowana teoretycznie) i w glebie po użyźnieniu osadem.

Fig. 2. The concentration of fluoranthene applied with sewage sludge (theoretically estimate value) and in sewage sludge-amended soil.

W przypadku benzo[a]pirenu we wszystkich wariantach doświadczenia zaobserwowano jego straty. Jedyne 22,5-38,1% tego węglowodoru obecnego pierwotnie w osadzie ściekowym wprowadzono do użyźnianej gleby, przy czym straty te wyraźnie zależały od dawki osadu. Przy najwyższej dawce ( $600 \text{ Mg}\cdot\text{ha}^{-1}$ ), około 61,4% benzo[a]pirenu ulegało rozproszeniu w środowisku, a z kolejnymi dawkami obserwowano coraz większe straty (Rys. 3).



**Rys. 3.** Zawartość benzo[a]pirenu wprowadzona wraz z osadem ściekowym (obliczone teoretycznie) i w glebie po użyźnieniu osadem.

**Fig. 3.** The concentration of benzo[a]pyrene applied with sewage sludge (theoretically estimate value) and in sewage sludge-amended soil.

## WNIOSKI

Na podstawie uzyskanych danych trudno jest jednoznacznie stwierdzić jakie czynniki mogły wpłynąć na straty badanych WWA. Można jednak sądzić, że istotny wpływ mógł mieć proces ulatniania do atmosfery, najprawdopodobniej na najdrobniejszych cząstkach osadu ściekowego. Jest to tym bardziej prawdopodobne biorąc pod uwagę niską prężność par wyrażoną stałą Henry'ego ( $H_c$ ), a wysoką wartością współczynnika  $\log K_{oc}$  większości związków z grupy WWA. Inne czynniki (wyflukiwanie, sorpcja i tworzenie pozostałości związanej, itp.) wpływające na trwałość/przemieszczanie się WWA w opisywanym doświadczeniu można wykluczyć. Czas od wprowadzenia osadu do poboru próbek był zbyt krótki, aby zjawiska te odegrały istotną rolę.

## PIŚMIENNICTWO

1. **Alcock R.E., Bacon J., Bardget R.D., Beck A.J., Haygarth P.M., Lee R.G.M., Parker C.A., Jones K.C.:** Persistence and fate of polychlorinated biphenyls (PCBs) in sewage sludge-amended agricultural soils. *Environ. Pollut.*, 93, 83-92, 1996.
2. **Alcock R.E., Jones K.C.:** Pentachlorophenol (PCP) and chloranil as PCDD/F sources to sewage sludge and sludge amended soils in the UK. *Chemosphere*, 35, 2317-2330, 1997.
3. **Alexander M.:** How toxic are toxic chemicals in soil? *Environ. Sci. Technol.*, 29, 2713-2717, 1995.
4. **Baran S., Bielińska J.E., Wiśniewski J.:** Wpływ stosowania niekonwencjonalnych nawozów wieloskładnikowych (z osadów ściekowych i wermikompostu) na wybrane właściwości gleby. *Fol. Univ. Agricult. Stetin. Agricult.*, 72, 11-20, 1998.
5. **Baran S., Oleszczuk P.:** Oznaczanie wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w glebach i odpadach organicznych metodą HPLC-UV. *Acta Agrophisica*, 48, 7-16, 2001.
6. **Bodzek D., Janoszka B., Dobosz C., Warzecha L., Bodzek M.:** Determination of polycyclic aromatic compounds and heavy metals in sludges from biological sewage treatment plants. *J. Chromatogr., A*, 774, 177-92, 1997.
7. **Hatzinger P.B., Alexander M.:** Effect of ageing of chemicals in soil on their biodegradability and extractability. *Environ. Sci. Technol.*, 29, 537-545, 1995.
8. **Kucharski J., Wyszowska J., Nowak G., Harms H.:** Activity of enzymes in soils treated with sewage sludge. *Pol. J. Soil Sci.*, 33, 31-35, 2000.
9. **Maliszewska-Kordybach B.:** Trwałość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w glebie. IUNG, Puławy 1993.
10. **Mangas E., Vaquero M.T., Comellas L., Broto-Puig F.:** Analysis and fate of aliphatic hydrocarbons, linear alkylbenzenes, polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludges-amended soils. *Chemosphere*, 36, 61-72, 1998.
11. **Marschner B., Baschien C., Sarnes M., Döring U.:** Effects of pH, electrolytes and microbial activity on the mobilization of PCB and PAH in a sandy soil, In: *Effect of Mineral-Organic Microorganism Interactions on soil and fresh water environments.* (Ed. A. Berthelin), Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 227-236, 1999.
12. **Miège C., Bouzige M., Nicol S., Dugay J., Pichon V., Hennion M.C.:** Selective immunoclean-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. *J. Chromatogr.*, 859, 29-39, 1999.
13. **Schlebaum W., Adora A., Schraa G., Van Riemsdijk W.H., Van Riemsdijk W.H.:** Interactions between a hydrophobic organic chemicals and natural organic matter: equilibrium and kinetic studies. *Environ. Sci. Technol.*, 32, 2273-2277, 1998.
14. **White J.C., Kelsey J.W., Hatzinger P.B., Alexander M.:** Factors affecting sequestration and bioavailability of phenanthrene in soils. *Environ. Toxicol. Chem.*, 16, 2040-2045, 1997.

15. **Wilson S.C., Duarte-Davidson R., Jones K.C.:** Screening the environmental fate of organic contaminants in sewage sludges applied to agricultural soils: 1. The potential for downward movement to groundwaters. *Sci. Total Environ.*, 185, 45-57, 1996.
16. **Wilson S.C., Alcock R.E., Sewart A.P., Jones K.C.:** Persistence of organic contaminants in sewage sludge-amended soil: a field experiment. *J. Environ. Qual.*, 26, 1467-1477, 1997.

## THE BALANCE OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN SEWAGE SLUDGE-AMENDED LIGHT SOIL

*S. Baran, P. Oleszczuk*

Institute of Soil Science and Environmental Management, University of Agriculture  
ul. Leszczyńskiego 7, 20-069 Lublin  
e-mail: patol@consus.ar.lublin.pl

**Summary.** In this paper sewage sludge fertilization influence on light soil and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) content in it have been estimated. On the basis of obtained data it was found out that at the dose of  $75 \text{ Mg}\cdot\text{ha}^{-1}$ , 70% of PAH present in sludge have been introduced in to the soil. When dose reached  $150 \text{ Mg}\cdot\text{ha}^{-1}$  and  $600 \text{ Mg}\cdot\text{ha}^{-1}$ , almost whole content of PAHs (92%) present in sewage sludge was found in soil.

Analysis of choosen PAH: fluoranthene and benzo[a]pyrene proved that most of this compounds become dispersed in the environment.

**Key words:** sewage sludge, enrichment of soil, polycyclic aromatic hydrocarbons, persistent organic pollutants.