

Barłomiej MACHERZYŃSKI, Maria WŁODARCZYK-MAKUŁA

Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii i Ochrony Środowiska
Katedra Chemii, Technologii Wody i Ścieków
ul. J.H. Dąbrowskiego 69, 42-400 Częstochowa

Ekstrakcja WWA z osadów wydzielonych ze ścieków koksowniczych

W prawodawstwie polskim brakuje przepisów regulujących maksymalną zawartość WWA w osadach ściekowych przeznaczonych do rolniczego wykorzystania. Propozycja nowelizacji Dyrektywy 1986/278/EEC uwzględnia WWA obok innych mikrozanieczyszczeń. Zawartość dopuszczalna sumy jedenastu WWA będzie na poziomie 6 mg/kg s.m. Brak jednocześnie jednolitej procedury analitycznej analizy WWA w osadach. Oznaczanie mikrozanieczyszczeń w osadach ściekowych stanowi jedno z bardziej skomplikowanych zadań analitycznych. Związane jest to z heterogennością tych materiałów, obecnością wielu związków interferujących oraz ze zróżnicowanymi stężeniami WWA. Jednym z ważniejszych czynników poprawności analizy ilościowej jest dobór ekstrahentów do wydzielenia matrycy organicznej z osadów. Dlatego podjęto badania, których celem był dobór mieszaniny rozpuszczalników do ekstrakcji. Badania prowadzono z wykorzystaniem osadów wydzielonych ze ścieków koksowniczych.

Przygotowanie próbek osadów do oznaczania WWA obejmowało:

- wyodrębnienie matrycy organicznej z osadów przez sonifikację z zastosowaniem dwóch mieszanin rozpuszczalników organicznych: cykloheksanu z dichlorometanem (5:1 v/v) oraz acetonu z heksanem (1:1 v/v),
- oczyszczanie ekstraktów na kolumnkach wypełnionych żelą krzemionkowym lub z wypełnieniem cyjano-krzemionkowym w warunkach próżniowych,
- oznaczenie ilościowe 16 WWA z wykorzystaniem chromatografu GC-MS.

Osady wydzielono ze ścieków, które pobrano dwukrotnie z koksowni jako próbki losowe. Podczas poboru pierwszej porcji osadu oraz z zastosowaniem kolumnki z żelą krzemionkowym i mieszaniny rozpuszczalników dichlorometan: cykloheksan średnie stężenie WWA wynosiło 229 mg/kg s.m., natomiast przy użyciu mieszaniny rozpuszczalników aceton: heksan średnie stężenie 16 WWA wynosiło 740 mg/kg s.m. Średnie stężenia badanych WWA w drugiej porcji osadów przy zastosowaniu kolumnki z wypełnieniem cyjano-krzemionkowym i mieszaniny rozpuszczalników dichlorometan: cykloheksan oraz aceton: heksan wynosiły odpowiednio 12 oraz 104 mg/kg s.m.

Słowa kluczowe: wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, ekstrakcja, GC-MS, osady ściekowe

Wstęp

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) w środowisku naturalnym występują głównie w postaci mieszanin. Charakteryzują się słabą rozpuszczalnością w wodzie, wrażliwością na zmianę pH, temperatury, czynników utleniających. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne są zaliczane do trwałych zanieczyszczeń środowiska, wykazujących działanie rakotwórcze, mutagenne

i teratogenne. Obecność WWA w osadach jest związana z występowaniem w ściekach i zależy od rodzaju ścieków. Głównym źródłem wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w osadach są ścieki przemysłowe, szczególnie z przeróbki paliw, m.in. ścieki koksownicze, rafineryjne, hutnicze oraz w mniejszym stopniu ścieki komunalne. Na obecność WWA w osadach ściekowych mają również wpływ wody opadowe, dopływające do oczyszczalni kanalizacją ogólnospławną [1-3].

WWA ze względu na właściwości fizyczno-chemiczne adsorbowane są na powierzchni cząstek stałych i gromadzone w osadach ściekowych. W osadach WWA mogą również występować w wodzie okołosadowej oraz w warstewce olejów i tłuszczów otaczających cząstki osadu [4]. Osady ściekowe najczęściej badane są pod względem przydatności do wykorzystania przyrodniczego lub w rolnictwie. Badania, którym poddaje się osady wg Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 13 lipca 2010 r., obejmują: podstawowe wskaźniki, wybrane metale ciężkie i organizmy patogenne [5]. W prawodawstwie polskim brak jest przepisów regulujących maksymalną zawartość WWA w osadach ściekowych przeznaczonych do przyrodniczego wykorzystania. Obecnie proponuje się zmianę Dyrektywy 1986/278/EEC, w której będzie określona dopuszczalna zawartość sumaryczna 11 WWA (acenaften, fenantren, fluoren, fluoranten, piren, benzo(b)fluoranten, benzo(j)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(a)piren, bezno(g,h,i)perylene, indeno(1,2,3-c,d)piren) na poziomie 6 mg/kg suchej masy osadu.

W zbiorze Polskich Norm nie ma również jednoznacznej procedury analitycznej oznaczania WWA w osadach ściekowych. Dlatego wyniki badań opisane w literaturze często różnią się i ich porównanie jest trudne. W odniesieniu do ścieków jako metodykę referencyjną do oznaczania WWA wymienia się metodę HPLC z detekcją fluorescencyjną [6]. Metodyka ta odnosi się również do oznaczania wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w wodzie i obejmuje analizę 15 związków [7]. Oznaczanie chromatograficzne WWA w matrycach środowiskowych musi być poprzedzone odpowiednim przygotowaniem próbek oraz wymaga zastosowania wielu etapów analitycznych. Wśród nich wymienia się:

- dobór odpowiedniego ekstrahenta,
- wybór sposobu prowadzenia ekstrakcji,
- oczyszczanie ekstraktów,
- zatężanie ekstraktów,
- jakościowo-ilościową analizę chromatograficzną.

Kluczowym problemem jest dobór rozpuszczalników do ekstrakcji WWA z matrycy. Wybór odpowiedniego rozpuszczalnika zależy od jego polarności. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne są związkami niepolarnymi, zatem stosunkowo łatwo migrują ze środowiska polarnego do niepolarnego. Rozpuszczalniki niepolarne, przeważnie nierozpuszczalne, trudno przenikają do wnętrza porów cząstek osadów, co może być przyczyną trudności z ekstrakcją WWA znajdujących się w wodzie wypełniającej pory cząstek stałych. Możliwość penetracji do wnętrza porów mają rozpuszczalniki polarne mieszające się z wodą. Właściwości wybranych rozpuszczalników przedstawiono w tabeli 1 [8-10].

Tabela 1

Właściwości fizyczno-chemiczne wybranych rozpuszczalników

Rozpuszczalnik	Polarność	Rozpuszczalność w wodzie g/100 g	Temperatura wrzenia, °C	Gęstość g/cm ³
Cykloheksan	niepolarny	nierozpuszczalny	80,7	0,78
Dichlorometan	słabo polarny	1,96	39,8	1,32
Aceton	polarny	rozpuszczalny	56	0,79
Heksan	niepolarny	nierozpuszczalny	68	0,66

Wydzielenie WWA z osadów może być realizowane poprzez wytrząsanie próbek z rozpuszczalnikiem, sonifikację, ekstrakcję w aparacie Soxhleta, ekstrakcję za pomocą płynu w stanie nadkrytycznym, ekstrakcję ciągłą, mieszanie osadów z rozpuszczalnikiem z użyciem mieszadeł magnetycznych lub mechanicznych [11]. Kolejną operacją jest oczyszczanie ekstraktów z zastosowaniem tlenku glinu, żelu krzemionkowego, Florosilu lub przez dodanie aktywowanej miedzi. Do identyfikacji jakościowo-ilościowej wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w ekstraktach z osadów ściekowych stosowana jest kapilarna chromatografia gazowa (CGC) oraz wysokosprawną chromatografię cieczową (HPLC). Najczęściej kapilarne chromatografy gazowe łączy się ze spektrometrem masowym. Ten detektor pozwala na uzyskanie informacji dotyczących zarówno jakości mieszaniny, jak i ilości analizowanych związków [12, 13].

Ze względu na stosowane różne procedury przygotowania i oznaczania WWA w osadach ściekowych przeprowadzono badania mające na celu dobór odpowiednich rozpuszczalników do ekstrakcji WWA. Uwzględniając, że w literaturze są niekompletne informacje na temat WWA w osadach przemysłowych, do badań użyto osadów wydzielonych ze ścieków koksowniczych.

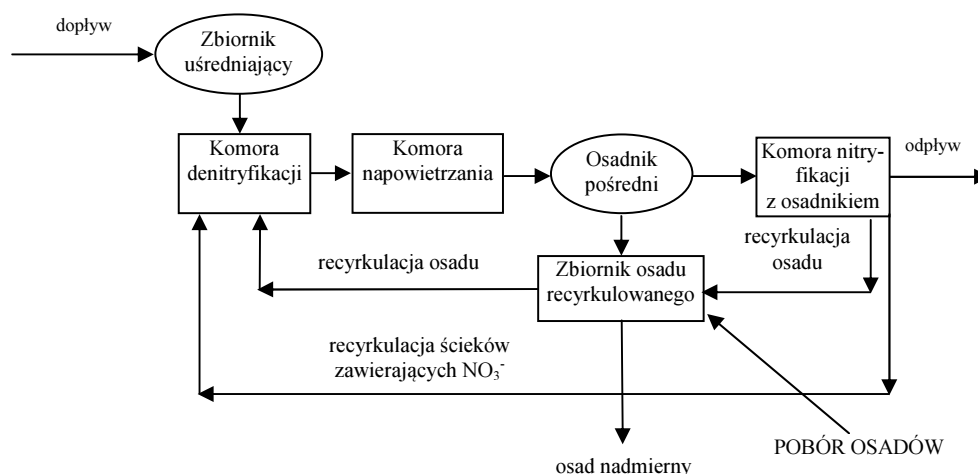
1. Część doświadczalna

1.1. Metodyka badań

Do badań wykorzystano osady ściekowe pochodzące z oczyszczalni ścieków koksowniczych. W skład tej czyszczalni wchodzi następujące urządzenia: komory denitryfikacji, komory napowietrzania, zbiornik pośredni oraz komory nityfikacji (rys. 1). Charakterystyczne zanieczyszczenia w tych ściekach to: związki organiczne, w tym węglowodory alifatyczne i aromatyczne, ich pochodne, oraz substancje o charakterze nieorganicznym, takie jak: cyjanki, siarczki, siarczany, tiosiarczany, amoniak, a także metale ciężkie.

Próbki pobrano dwukrotnie ze zbiornika recyrkulatu osadów. Każdorazowo oznaczenia WWA prowadzono w dwóch powtórzeniach. Osady wstępnie scharakteryzowano poprzez określenie uwodnienia i pH. Pobrane osady charakteryzowały się wysokim uwodnieniem 96÷97%, pH cieczy okołoosadowej wynosiło 7,3÷7,6.

Osady z pierwszego poboru przeznaczono do badań, w których wydzielenie związków organicznych, w tym WWA z osadów, realizowano poprzez sonifikację z wykorzystaniem mieszaniny cykloheksanu i dichlorometanu lub acetonu i heksanu. Do oczyszczania ekstraktu od wyekstrahowanych równocześnie innych substancji organicznych użyto kolumny wypełnionej żelazem krzemionkowym (OSAD I). Do wydzielenia związków organicznych z osadów pochodzących z drugiego poboru zastosowano ww. mieszaniny rozpuszczalników, lecz oczyszczanie ekstraktów odbywało się na kolumnie z wypełnieniem PAH Soil (składającej się z dwóch faz: cyjanowej i żelu krzemionkowego) (OSAD II).



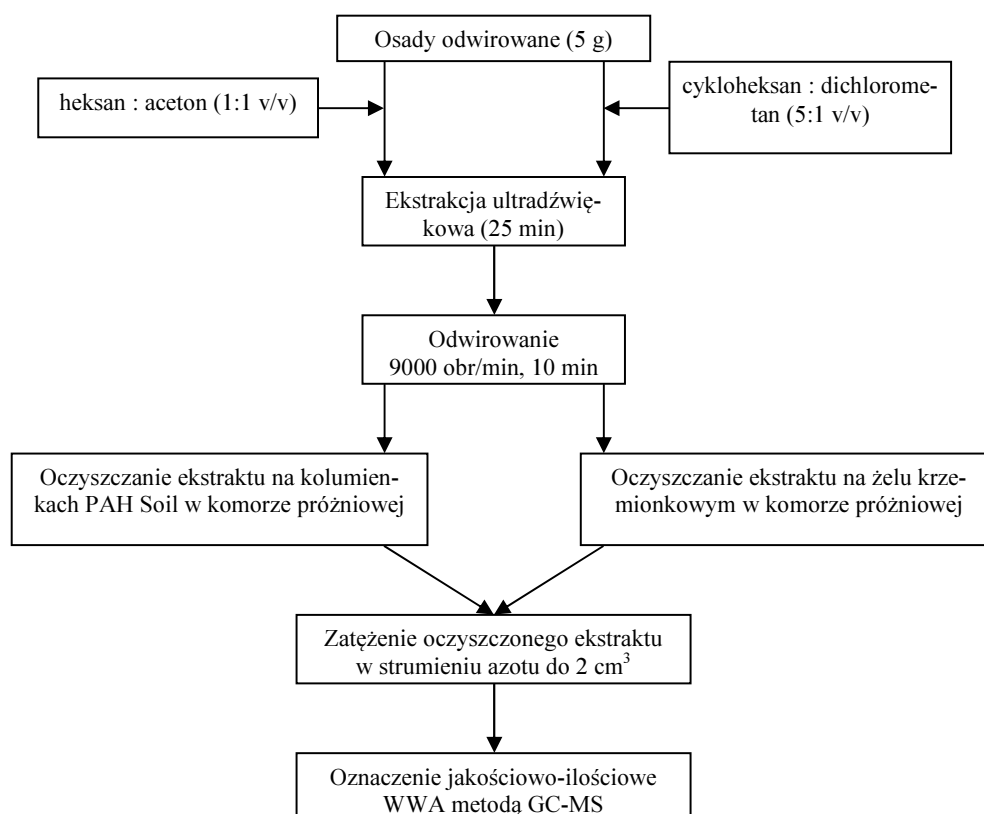
Rys. 1. Schemat zakładowej oczyszczalni ścieków koksowniczych

1.2. Metodyka analityczna

W celu oddzielenia osadu od cieczy nadosadowej osady wirowano przy prędkości 9000 obr/min przez 10 min. Do badań pobierano 5 g osadów odwirowanych, w których określano zawartość suchej masy, i zalewano mieszaniną dichlorometanu i cykloheksanu (1:5 v/v; 4:20 cm³) lub acetonu i heksanu (1:1 v/v; 20:20 cm³). Do badań wykorzystano rozpuszczalniki o czystości chromatograficznej. Następnie próbki poddawano działaniu ultradźwięków przez 25 min. Ekstrakt otrzymany po procesie sonifikacji zlewano do probówek wirówkowych i umieszczono w wirówce. Ekstrakt odwirowywano przez 10 min przy 9000 obr/min, a następnie oczyszczano na kolumnkach z żelazem krzemionkowym (OSAD I) lub kolumnkach PAH Soil (OSAD II). Przed wprowadzeniem ekstraktu kolumnki z żelazem krzemionkowym kondycjonowano mieszaniną dichlorometanu i cykloheksanu (1:5 v/v; 3 x 3 cm³) lub acetonu i heksanu (1:1 v/v; 3 x 3 cm³). W przypadku kolumnki PAH Soil kondycjonowano je eterem naftowym (3 x 3 cm³), a następnie cykloheksanem (3 x 3 cm³). Anality wymywano trzykrotnie z użyciem 3 cm³ mieszaniny

rozpuszczalników: acetonitrylu i toluenu (3:1 v/v; 3 x 3 cm³). Oczyszczone ekstrakty zatężono do objętości 2 cm³ w strumieniu azotu. Tak przygotowane próbki poddawano analizie jakościowo-ilościowej za pomocą chromatografu GC z detektorem MS. Analizę chromatograficzną prowadzono z wykorzystaniem mieszaniny standardowej WWA - 16 PAH Mix w mieszaninie benzenu i dichlorometanu (produkcji AccuStandard Inc. USA). Sposób przygotowania próbek przedstawiono na rysunku 2.

Do określenia istotności zmian WWA wykorzystano test *t-Studenta*. Poziom ufności przyjęto na poziomie 0,95. Liczba określająca stopień swobody wyniosła 2, dla tego parametru wartość teoretyczna rozkładu *t-Studenta* t_d wyniosła 4,303.



Rys. 2. Schemat przygotowania osadów do oznaczenia WWA

2. Wyniki badań i dyskusja

W tabeli 2 zestawiono wyniki oznaczeń jakościowo-ilościowych WWA w ekstraktach otrzymane przy zastosowaniu dwóch mieszanin rozpuszczalników (dichlorometanu z cykloheksanem i heksanu z acetonem) i oczyszczaniu na żelu krzemionkowym.

Tabela 2

Stężenie WWA w osadach koksowniczych z zastosowaniem różnych mieszanin rozpuszczalników i oczyszczaniu ekstraktów na żelu krzemionkowym - OSAD I

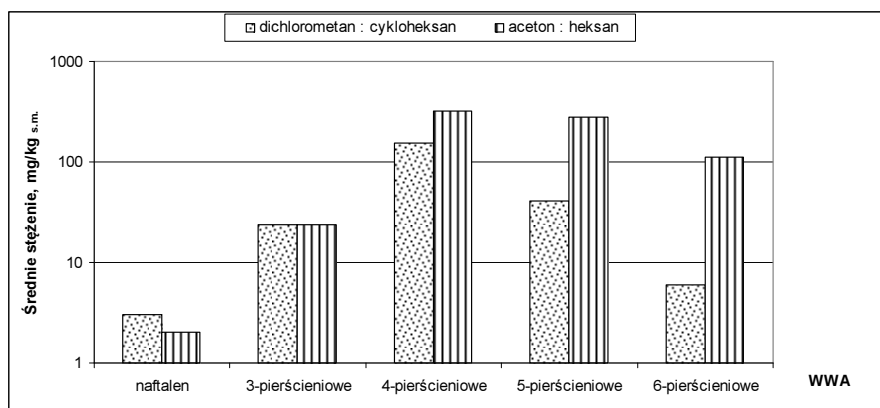
WWA	Stężenie, mg/kg s.m.					
	dichlorometan : cykloheksan			aceton : heksan		
	I	II	Średnia	I	II	średnia
Naftalen	3	4	3	2	2	2
Acenaftylen	1	1	1	1	1	1
Acenaften	12	12	12	10	12	11
Fluoren	4	4	4	3	4	4
Fenantren	6	6	6	5	11	8
Antracen	1	1	1	nw*	nw*	nw*
Fluoranten	75	82	79	107	131	119
Piren	47	52	50	83	97	90
Benzo(a)antracen	11	10	10	51	62	56
Chryzen	14	19	16	51	62	56
Benzo(b)fluoranten	12	16	14	70	85	78
Benzo(k)fluoranten	12	17	15	68	85	77
Benzo(a)piren	10	13	11	106	128	117
Dibenzo(a,h,)antracen	1	nw*	1	8	14	11
Indeno(1,2,3-c,d)piren	8	nw*	4	52	63	57
Benzo(g,h,i)perylene	4	nw*	2	44	61	53
Suma 16 WWA	221	237	229	661	818	740

*nw - nie wykryto

Średnie sumaryczne stężenie WWA uzyskane z zastosowaniem mieszaniny dichlorometan : cykloheksan wynosiło 229 mg/kg s.m. W osadzie dominował fluoranten, którego stężenie stanowiło ponad 30% sumarycznego stężenia WWA. Z zastosowaniem mieszaniny aceton : heksan średnie sumaryczne stężenie 16 WWA było na poziomie 740 mg/kg s.m. W tym przypadku największy udział w sumarycznym stężeniu wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych miał fluoranten (16%) oraz benzo(a)piren (15,8%).

Na rysunku 3 przedstawiono stężenia WWA z podziałem na ilość pierścieni aromatycznych. W przypadku mieszaniny dichlorometan : cykloheksan największe średnie stężenie na poziomie 155 mg/kg s.m. uzyskano dla węglowodorów zbudowanych z 4 pierścieni. Również przy ekstrakcji mieszaniną aceton : heksan odnotowano największe średnie stężenie 4-pierścieniowych węglowodorów (321 mg/kg s.m.). Na podobnym poziomie było stężenie 5-pierścieniowych związków (283 mg/kg s.m.).

Wyniki oznaczeń jakościowo-ilościowych WWA w osadach koksowniczych otrzymane z zastosowaniem kolumnienek PAH Soil zaprezentowano w tabeli 3.



Rys. 3. Porównanie stężeń WWA w osadach koksowniczych z zastosowaniem kolumnienki z żelam krzemionkowym oraz różnych mieszanin rozpuszczalników

Tabela 3

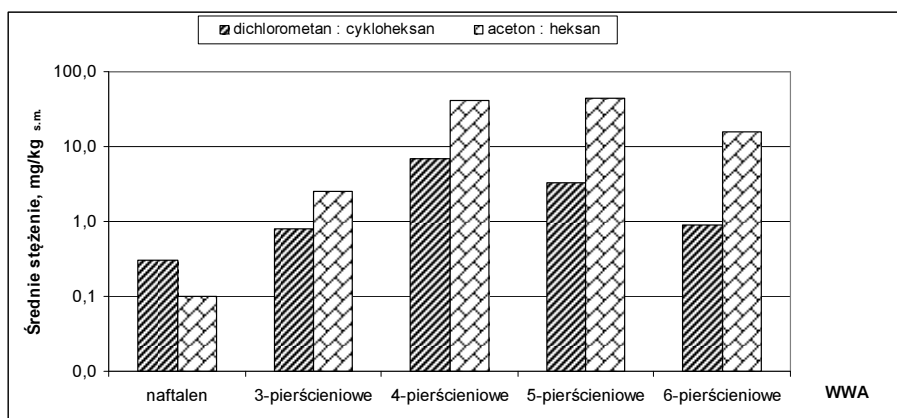
Stężenie WWA w osadach koksowniczych z zastosowaniem różnych mieszanin rozpuszczalników i oczyszczania ekstraktów na kolumnkach PAH Soil - OSAD II

WWA	Stężenie, mg/kg s.m.					
	dichlorometan : cykloheksan			aceton : heksan		
	I	II	Średnia	I	II	średnia
Naftalen	0,2	0,3	0,3	0,1	0,1	0,1
Acenaftylen	0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Acenaften	0,3	0,5	0,4	0,6	0,6	0,6
Fluoren	0,1	0,1	0,1	0,4	0,2	0,3
Fenantren	0,2	0,2	0,2	2,4	0,7	1,5
Antracen	nw*	nw*	nw*	nw*	nw*	nw*
Fluoranten	3,8	4,2	4,0	19,7	15,6	17,7
Piren	2,6	3,0	2,8	14,4	11,7	13,0
Benzo(a)antracen	nw*	nw*	nw*	5,3	4,6	5,0
Chryzen	nw*	nw*	nw*	5,3	4,6	5,0
Benzo(b)fluoranten	0,7	1,1	0,9	16,3	9,3	12,8
Benzo(k)fluoranten	0,6	1,2	0,9	13,7	10,0	11,8
Benzo(a)piren	0,9	1,9	1,4	22,5	14,8	18,7
Dibenzo(a,h,)antracen	0,1	0,2	0,1	2,1	1,0	1,5
Indeno(1,2,3-c,d)piren	0,2	0,6	0,4	11,4	6,8	9,1
Benzo(g,h,i)perylene	0,3	0,8	0,5	8,3	5,1	6,7
Suma 16 WWA	10,0	14,2	12,1	122,6	85,2	103,9

*nw - nie wykryto

Przy zastosowaniu wypełnienia cyjano-krzemionkowego średnie stężenie WWA uzyskane w przypadku użycia mieszaniny dichlorometan : cykloheksan wynosiło 12,1 mg/kg s.m. W tej sytuacji, jak również przy użyciu kolumnienek z żelam

krzemionkowym w osadzie I decydujący wpływ na sumaryczne stężenie miał fluoranten, którego stężenie stanowiło ponad 30% sumarycznego stężenia 16 związków. W badanym osadzie nie wykryto trzech węglowodorów aromatycznych (antracenu, benzo(a)antracenu oraz chryzenu). Dla mieszaniny aceton : heksan średnie stężenie 16 WWA wynosiło 103,9 mg/kg s.m. Dla mieszaniny dichlorometan : cykloheksan największe stężenie uzyskano dla węglowodorów 4-pierścieniowych. Przy użyciu mieszaniny aceton : heksan także węglowodory 4-pierścieniowe oraz 5-pierścieniowe występowały w największych stężeniach. W obu przypadkach w najmniejszym stężeniu występował naftalen. Na rysunku 4 przedstawiono stężenia oznaczone dla OSADU II.



Rys. 4. Porównanie stężeń WWA w osadach koksowniczych przy zastosowaniu kolumnienek PAH Soil oraz różnych mieszanin rozpuszczalników

W tabeli 4 przedstawiono wartości krytyczne testu *t-Studenta* t_d , określające istotność zastosowania różnych rozpuszczalników na stężenia WWA dla badanych osadów.

Tabela 4

Wartości rozkładu *t-Studenta* ($t_d = 4,303$) z podziałem na liczbę pierścieni

WWA	OSAD I	OSAD II
Naftalen	3,00	0,80
3-pierścieniowe	0,11	1,17
4-pierścieniowe	5,38	6,87
5-pierścieniowe	7,92	1,40
6-pierścieniowe	6,83	1,57
Suma 16 WWA	6,47	5,61

Obliczenia statystyczne wykazały, że rodzaj mieszaniny rozpuszczalników miał istotne statystyczne znaczenie dla wyznaczenia sumarycznego stężenia 16 WWA (wyznaczona wartość t_d jest większa od wartości krytycznej). Zastosowane rozpuszczalniki miały istotny wpływ na stężenia węglowodorów 4-pierścieniowych. Nieistotny natomiast był skład rozpuszczalników w przypadku oznaczenia naftalenu i 3-pierścieniowych WWA. W odniesieniu do 5- i 6-pierścieniowych węglowodorów nie można jednoznacznie określić, czy rodzaj rozpuszczalnika miał wpływ na oznaczone stężenia tych związków.

3. Podsumowanie

Dla badanych osadów oznaczono stężenia WWA w szerokim zakresie: od kilku mikrogramów do kilkuset miligramów w przeliczeniu na kilogram suchej masy. Wyniki oznaczeń ilościowych WWA w osadach znacznie różniły się od siebie w zależności od zastosowanej procedury analitycznej oraz pobranego osadu. Duże znaczenie mogła mieć heterogenność osadów oraz obecność innych zanieczyszczeń, które pomimo oczyszczania pozostawały w ekstrakcie. WWA wykazują silne powinowactwo do cząstek stałych, dlatego zwykle występują w formie zaadsorbowanej. Zdolność do adsorpcji WWA na cząstkach stałych określa współczynnik podziału oktanol/woda. Wobec zróżnicowanych wartości tego współczynnika dla poszczególnych związków na otrzymane wyniki mogła mieć wpływ także siła wiązania z cząstkami sorbentu stosowanego do oczyszczania. Zatem kolejnym problemem pojawiającym się w metodyce analitycznej jest dobór wypełnienia kolumnienek do oczyszczania ekstraktu. Należy wziąć pod uwagę rodzaj rozpuszczalnika do kondycjonowania oraz w przypadku wypełnienia cyjano-krzemionkowego także rodzaj eluentu. Według Amerykańskiej Agencji Ochrony Środowiska (EPA - Environmental Protection Agency), przy zastosowaniu ekstrakcji ultradźwiękowej próbki powinny zostać ekstrahowane za pomocą układu rozpuszczalników dających optymalną możliwość odzyskania analitów z matrycy. Przy zastosowaniu ultradźwięków EPA rekomenduje aceton/heksan (1:1 v/v) lub aceton/chlorek metylenu (1:1 v/v) [14]. W literaturze jest wiele publikacji dotyczących oznaczenia wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w osadach ściekowych. Stosowane są różne układy rozpuszczalników, różne metody ekstrakcji i wydzielania WWA. Wyniki są trudne do porównania z jednej strony ze względu na zróżnicowaną matrycę, a z drugiej ze względu na niejednorodną metodykę przygotowania i analizy WWA. Dlatego do każdego rodzaju osadów konieczne jest ustalenie odpowiedniego sposobu przygotowania próbki.

Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań można sformułować następujące wnioski:

1. Stężenie wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w ściekach koksowniczych było duże i sięgało 740 mg/kg s.m.

2. Do ekstrakcji WWA z osadów koksowniczych korzystniejsza do pozyskania większej ilości tych związków była mieszanina acetonu z heksanem.
3. W badanych osadach dominujące były związki 4- oraz 5-pierścieniowe, natomiast naftalen występował w najmniejszych stężeniach.
4. Kancerogenne WWA w osadach stanowiły od 32 do 68%.

Podziękowanie

Pracę zrealizowano w ramach badań BS-402-301/07/R.

Literatura

- [1] Kaleta J., Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne w środowisku wodnym, *Ekologia i Technika* 2005, 3, 107-116.
- [2] Kupryszewski G., Wstęp do chemii organicznej, WN PWN, Warszawa 1997.
- [3] Chrzęścik I., Szymalska M., Kluska M., Zanieczyszczenie środowiska węglowodorami aromatycznymi a choroby nowotworowe człowieka, *Ekologia i Technika* 2006, 6, 215-217.
- [4] Siebielska I., Analiza porównawcza metod ekstrakcji wielopierścieniowych węglodorów aromatycznych z osadów ściekowych, *Ochrona Środowiska* 2008, 1, 51-54.
- [5] Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie osadów komunalnych, *DzU* 2010, Nr 137, poz. 924.
- [6] *DzU* 2006, Nr 137, poz. 984, Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, z późniejszymi zmianami, *DzU* 2009, Nr 27, poz. 169.
- [7] PN-87/C-04544/01 Badania zawartości wielopierścieniowych węglodorów aromatycznych (WWA) w wodzie.
- [8] Gromiec M.J., Kierunki planowanych zmian dyrektywy osadowej w Unii Europejskiej, Konferencje 42, Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2001.
- [9] Włodarczyk-Makula M., Wiśniowska E., Janosz-Rajczyk M., Analityka WWA w osadach ściekowych, *LAB* 2003, 3, 30-33.
- [10] Janosz-Rajczyk M., Zakrzewska E., Włodarczyk-Makula M., Preliminary studies under separation method effect on PAHs extraction from digested sewage sludge, *Chemia Analityczna* 2001, 46, 633-645.
- [11] Namieśnik J., Jamrógiewicz Z., Pilarczyk M., Torres L., Przygotowanie próbek środowiskowych do analizy, WNT, Warszawa 2000.
- [12] Silverstein R., Webster F., Kiemle D., Spektroskopowe metody identyfikacji związków organicznych, WN PWN, Warszawa 2007.
- [13] Witkiewicz Z., Heter J., Chromatografia gazowa, WNT, Warszawa 2001.
- [14] <http://www.epa.gov/wastes/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3550c.pdf>

Extraction of PAH from Sewage Sludge from Coke Wastewater Separated

The presence of PAHs in sewage sludge is the result of sorption of these compounds on solid particles of suspensions present in wastewater. In the polish legislation there aren't regulation governing the maximum levels of PAHs in sewage sludge intended for agricultural use. Proposed amendment to the Directive 1986/278/EEC on sewage sludge includes among other micropollutants also PAHs levels. The total PAHs concentration in sewage sludge will be 6 mg/kg d.m. But there is no methodology for the determination of PAHs in

sewage sludge. Determination of micropollutants in sewage sludge is one of the most complex analysis tasks. It is due to the heterogeneity of these materials, the presence of many interfering compounds and with varying concentrations of PAHs. One of the most important factors in the correct quantitative analysis is the selection of extractants to separation of the organic matrix of sewage sludge. Therefore the aim of this study was to determine the composition of the solvents mixture for extraction. Research was conducted with the use of sewage sludge separated from the coke wastewater.

Preparation of sediment sewage sludge for determination of PAHs included:

- separation of the organic matrix from sewage sludge by extraction using two mixtures of organic solvents: cyclohexane with dichloromethane and acetone with hexane,
- purification of extracts on silica gel or columns filled with cyan/silica gel under vacuum,
- quantification of 16 PAHs using a set of GC-MS.

Sludges were isolated from sewage which have been collected twice from coking as a instantaneous samples. During the sampling of the first portion of sludge and using columns of silica gel and solvent mixtures of dichloromethane and cyclohexane mean concentration of PAHs was 229 mg/kg d.m. While using a solvent mixture of acetone: hexane mean concentration of 16 PAHs was 740 mg/kg d.m.

Average concentrations of studied PAHs in the second portion of sludge using a PAH Soil small column and solvents dichloromethane: acetone and cyclohexane : hexane were respectively 12 and 104 mg/kg d.m.

Keywords: polycyclic aromatic hydrocarbons, extraction, GC-MS, sewage sludge