

Dariusz WŁÓKA¹, Marzena SMOL^{1,2}

¹ Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii Środowiska i Biotechnologii
Instytut Inżynierii Środowiska

ul. Brzeźnicka 60A, 42-201 Częstochowa

² Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią Polskiej Akademii Nauk
Zakład Polityki i Badań Strategicznych

ul. J. Wybickiego 7, 31-261 Kraków

e-mail: d.wloka@is.pcz.czest.pl; smol@meeri.pl

Ocena zanieczyszczenia wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi (WWA) gleb nawożonych osadami ściekowymi

Celem pracy była ocena stopnia zanieczyszczenia wybranych gleb wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi oraz zbadanie wpływu nawożenia gleb osadami ściekowymi na zmiany stężeń badanych związków. Do badań wykorzystano sześć rodzajów gleb o różnym stopniu zanieczyszczenia: gleby z terenów rolniczych (pola upraw rzepaku, nieużytki rolne), gleby z terenów przemysłowych (stacja przeladunku paliw, okolice elektrociepłowni miejskiej) oraz gleby pochodzące z obszarów rolniczych, sąsiadujących z trasą szybkiego ruchu drogowego. Określono stężenia 16 WWA zgodnie z listą US EPA. Oznaczenie ilościowo-jakościowe WWA prowadzono z wykorzystaniem techniki wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC) z detektorami UV-Vis oraz fluorescencyjnym FLD. W ramach eksperymentu przeprowadzone zostały również testy *ex-situ*, polegające na wprowadzaniu do wyżej wymienionych gleb osadów ściekowych oraz badaniu zmian stężeń WWA zachodzących pod wpływem tego zabiegu. Wyniki z analiz chromatograficznych gleb wykazały, iż największe stężenia WWA znajdują się w glebach z terenów przemysłowych oraz w glebach pobieranych z terenów bezpośrednio graniczących z trasą ruchu drogowego. Stosunkowo duży wzrost stężenia WWA zaobserwowany został również w próbkach, do których wprowadzone zostały osady ściekowe w charakterze nawozu.

Słowa kluczowe: wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), ekstrakcja, gleba, osady ściekowe, skażenie gleby

Wprowadzenie

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) stanowią obszerną grupę związków chemicznych o budowie pierścieniowej. Charakteryzują się dużą toksycznością w odniesieniu do organizmów żywych, względną odpornością na rozkład biochemiczny oraz zdolnością do adsorpcji i bioakumulacji. WWA występujące w środowisku pochodzą zarówno ze źródeł antropogenicznych, jak i naturalnych, przy czym ilości tych zanieczyszczeń, będące wynikiem działalności człowieka, są zdecydowanie większe [1-4]. Gleba jest częścią środowiska, która najbardziej akumuluje hydrofobowe zanieczyszczenia organiczne, takie jak WWA.

Mogą być one pobierane z gleby przez rośliny oraz przemieszczane do wód powierzchniowych i podziemnych, a za ich pośrednictwem do organizmów zwierzęcych i ludzkich. Ponadto WWA w glebie charakteryzują się niewielką mobilnością i dużą trwałością, a długotrwałe zanieczyszczenie gleb tymi związkami powoduje ich utrwalenie w strukturze gleb, a w konsekwencji trudniejsze ich usunięcie [1, 5, 6]. Ze względu na niekorzystny wpływ WWA na środowisko, życie ludzi i zwierząt stwierdzenie obecności i monitorowanie poziomu stężeń tych substancji w glebach jest sprawą priorytetową. Amerykańska Agencja Ochrony Środowiska wskazuje 16 związków z grupy WWA, które powinny być analizowane w środowisku, w tym w glebie: naftalen, acenaftylen, acenaften, fluoren, fenantren, antracen, fluoranten, piren, benzo(a)antracen, chryzen, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(a)piren, dibenzo(a,h)antracen, benzo(g,h,i)perylen oraz indeno(1,2,3-c,d)piren [7, 8].

W pracy przedstawiona została ocena zanieczyszczenia wybranych gleb wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi oraz ocena wpływu nawożenia gleb osadami ściekowymi na zmiany stężeń tych związków. Zakres pracy obejmował badania fizykochemiczne oraz chromatograficzne gleb pochodzących z terenów o różnym stopniu zanieczyszczenia, znajdujących się na obszarze województwa śląskiego. W trakcie badań przeprowadzone zostały testy *ex-situ*, polegające na wprowadzaniu do wyżej wymienionych gleb osadów ściekowych, pochodzących z przemysłowej oczyszczalni (przemysł spożywczy). Należy podkreślić, iż zagospodarowanie osadów ściekowych jest obecnie jednym z najważniejszych problemów krajowej gospodarki odpadami. Związane jest to z systematycznym wzrostem masy generowanych osadów ściekowych w ostatnich latach, a także wprowadzonym zakazem możliwości ich składowania po 1 stycznia 2016 roku [9-11]. Możliwości i ograniczenia wykorzystania osadów ściekowych regulują *Ustawa o odpadach* oraz *Rozporządzenie w sprawie komunalnych osadów ściekowych*. Jedną z najpopularniejszych metod utylizacji osadów ściekowych jest ich rolnicze wykorzystanie, które pozwala na ograniczenie zużycia nawozów mineralnych, których efekty ekologiczne są znacznie mniej korzystne od nawozów organicznych [12-14]. Podstawowym warunkiem takiego wykorzystania osadów jest spełnienie wymagań w zakresie zawartości metali ciężkich w osadach ściekowych i gruntach przeznaczonych do deponowania osadów. Ważny jest także stan sanitarny osadów ściekowych [11, 15]. Obecnie przepisy polskie nie obejmują analizy WWA w osadach komunalnych dopuszczonych do rolniczego wykorzystania. Jednak zgodnie z propozycją zmiany Dyrektywy Osadowej Nr 86/278/EEC pod kątem analizy WWA, w osadach przeznaczonych do rolniczego wykorzystania należy analizować 11 węglowodorów 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). Dopuszczalne stężenie tych związków wyniesie 6 mg/kg s.m. [8, 14].

1. Materiały i metody badań

1.1. Materiał badawczy

Badania zrealizowano, pobierając próbki gleb pochodzące z terenów o różnym stopniu zanieczyszczenia, znajdujących się na obszarze województwa śląskiego (tab. 1). W ramach prowadzonych badań zastosowano schemat systematycznego pobierania próbek z siatką o kształcie regularnym (10x10 m) na obszarze wybranym losowo. Próbki pobierano za pomocą laski glebowej do głębokości 0,2 metra. Tak pobrane próbki przetransportowano w jak najkrótszym czasie do laboratorium Instytutu Inżynierii Środowiska Politechniki Częstochowskiej, gdzie do momentu przygotowania próbki analitycznej były przechowywane w lodówce w temperaturze 4°C.

Tabela 1. Opis miejsc poboru próbek do badań
Table 1. Description of sampling points for research

Lp.	Symbol	Opis	Obszar
1	R-1	gleba z terenów rolniczych - pola upraw rzepaku, gleba sklasyfikowana jako piasek gliniasty	wiejski
2	R-2	gleba z terenów rolniczych - nieużytki rolne, gleba sklasyfikowana jako piasek słabogliniasty	wiejski
3	R-3	gleba z terenów rolniczych - nieużytki rolne, sąsiadujące z trasą szybkiego ruchu drogowego, gleba sklasyfikowana jako piasek gliniasty	wiejski
4	R-4	gleba z terenów rolniczych, sąsiadujących z trasą szybkiego ruchu drogowego, gleba sklasyfikowana jako piasek luźny	wiejski
5	P-1	gleba z terenów przemysłowych - stacja przeładunku paliw, grunt o wysokim stopniu degradacji, powierzchnia żwirowo-piaskowa (zawiera frakcje syntetyczne, utrudniające tradycyjną klasyfikację)	przemysłowy
6	P-2	gleba z terenów przemysłowych - okolice elektrociepłowni miejskiej, grunt o wysokim stopniu degradacji, gleba sklasyfikowana jako piasek słabogliniasty zawiera frakcje syntetyczne, w tym aglomeraty organiczne (substancje smoliste i odpady powstające w procesie spalania)	przemysłowy

W drugim etapie badań przeprowadzone zostały testy *ex-situ*, polegające na wprowadzaniu do wyżej wymienionych gleb osadów ściekowych. Materiał do badań stanowiły osady pochodzące z przemysłowej oczyszczalni ścieków (przemysł spożywczy), zlokalizowanej na terenie województwa śląskiego. Dawka zastosowanego osadu określona została na podstawie rozporządzenia [14] i odpowiadała ona maksymalnej dawce 3-letniej przeznaczonej na cele nierolnicze, wynoszącej 45 Mg/ha powierzchni. W odniesieniu do prowadzonych badań indywidualna dawka na donicę (12x12x25 cm dł./szer./wys.) wyniosła 170,5 g osadów, co stanowiło

7,4-8,8% wag. badanego materiału. Po przygotowaniu stanowiska badawczego próbki poddane zostały 2-tygodniowemu okresowi inkubacji. W celu ograniczenia ewentualnych strat badanych zanieczyszczeń, wynikających z występowania zjawisk międzyfazowej migracji, badane próbki zabezpieczone zostały membraną polimerową. W ostatnim etapie doświadczenia gleba nawożona osadami ściekowymi, pobrana z poszczególnych stanowisk badawczych, poddana została wtórnej analizie chromatograficznej, pozwalającej na oznaczenie 16 WWA.

1.2. Analiza fizykochemiczna

Analizowane gleby zostały scharakteryzowane pod względem następujących parametrów fizykochemicznych:

- analiza składu granulometrycznego (PN-R 040032:1998);
- oznaczanie pH w H₂O i KCl metodą potencjometryczną;
- oznaczanie zawartości suchej masy oraz wody higroskopijnej (PN-ISO 10390:1997);
- oznaczanie względnej pojemności sorpcyjnej CEC (Cation Exchange Capacity) metodą Kappena;
- oznaczanie zawartości kwasów huminowych;
- oznaczanie całkowitej zawartości azotu metodą Kjeldahla (PN-ISO 11261:2002);
- oznaczanie całkowitej zawartości węgla przy użyciu analizatora Multi N/C H1300 (PN-ISO 10694:2002);
- oznaczanie całkowitej zawartości fosforu P (PN-ISO 11263:2002) [16-18].

1.3. Analiza chromatograficzna

Określono stężenia 16 WWA zgodnie z listą US EPA. Oznaczenie ilościowo-jakościowe WWA prowadzono z wykorzystaniem techniki wysokosprawnej chromatografii ciekowej (HPLC) na urządzeniu Thermo Scientific Spectra SYSTEM. Pierwszym etapem była ekstrakcja substancji organicznych z gleby metodą ciał stałe-ciecz, wspomagana polem ultradźwiękowym. Jako rozpuszczalnik wykorzystano w opisywanej procedurze aceton (30 ml). Próbki poddano wytrząsaniu przez 60 minut, utrzymując stałą amplitudę. Uzyskane ekstrakty po odwirowaniu oczyszczono na filtrach membranowych (NY 0,45 μm). Następnie ekstrakty zostały zagęszczone metodą SPE (Solid Phase Extraction) z wykorzystaniem kolumniek wypełnionych żelą krzemionkowym Bakerbond C18 (kondycjonowanie wypełnienia: metanol, woda, 3x3 ml). Rozdział oznaczonych substancji odbywał się w układzie faz odwróconych na kolumnie Restek Pinnacle® II PAH 150 mm wypełnionej modyfikowaną formą żelu krzemionkowego z oktadecylowymi grupami funkcyjnymi C18. Do ekstrakcji wykorzystano metodę gradientową z trzema rozpuszczalnikami o różnych stopniach polarności (woda, metanol, acetonitryl). Detekcja danych przeprowadzona została za pomocą podwójnego systemu detekcji UV-FLD (długość fali przy detekcji UV = 256 nm).

Oznaczeniu podlegały następujące związki: naftalen, acenaftylen, acenaften, fluoren, fenantren, antracen, fluoranten, piren, benzo(a)antracen, chryzen, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(a)piren, dibenzo(a,h)antracen, benzo(g,h,i)perylene oraz indeno(1,2,3-c,d)piren. Jako wzorzec zewnętrzny wykorzystano mieszaninę WWA (RESTEK 610 PAHs Calibration mix A) [19].

Wewnętrzna walidacja metody oznaczania WWA, uwzględniająca rozdzielczość detektora oraz odzysk WWA, została przedstawiona w tabeli 2.

Tabela 2. Wewnętrzna walidacja metody oznaczania WWA

Table 2. Validation of method for the determination of PAHs

Lp.	WWA	Symbol	Rozdzielczość detektora, $\mu\text{g}/\text{kg s.m.}$	Odzysk, %
1	Naftalen	Naf	11,08	102,1
2	Acenaftylen	Acyl	20,12	51,6
3	Acenaften	Ac	9,91	96,1
4	Fluoren	Fl	0,24	83,2
5	Fenantren	Fen	0,23	85,1
6	Antracen	Ant	0,11	76,3
7	Fluoranten	Flu	0,10	73,2
8	Piren	Pir	0,14	84,1
9	Benzo(a)antracen	BaA	0,12	59,3
10	Chryzen	Chr	0,13	83,6
11	Benzo(b)fluoranten	BbF	0,24	63,2
12	Benzo(k)fluoranten	BkF	0,11	79,1
13	Benzo(a)piren	BaP	0,10	92,0
14	Dibenzo(a,h)antracen	DahA	0,25	77,9
15	Benzo(g,h,i)perylene	BPer	0,12	79,1
16	Indeno(1,2,3-c,d)piren	IP	0,23	58,1

2. Wyniki badań i dyskusja

Wyniki z analiz parametrów fizykochemicznych przedstawione zostały w tabeli 3. Wartość pH w H_2O w analizowanych glebach wahała się od 7,09 do 8,06. Gleba o najwyższej wartości pH w H_2O pochodziła z obszarów przemysłowych, sąsiadujących z elektrociepłownią miejską (P-2), zaś gleba o najniższej wartości pH w H_2O pobrana została z terenów rolniczych, sąsiadujących z trasą szybkiego ruchu drogowego (P-4). Wartość pH w KCl w analizowanych glebach wynosiła od 6,39 dla próbek pobranych z pola uprawy rzepaku do 7,65 dla gleb z obszarów przemysłowych, sąsiadujących z elektrociepłownią.

Tabela 3. Właściwości fizykochemiczne gleby i osadów ściekowych

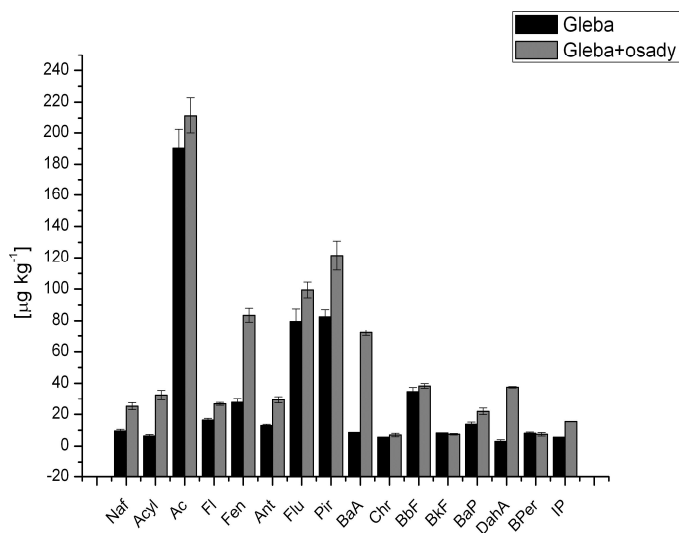
Table 3. Physical and chemical properties of the soil

Lp.	Badany materiał	pH w H ₂ O	pH w KCl	CEC cmol(+)/kg	Kwasy huminowe %	C g/kg	N g/kg	P g/kg
1	R-1	7,11	6,39	17,22	1,64	74,51	6,57	2,66
2	R-2	7,32	6,79	10,18	1,11	48,08	4,22	1,04
3	R-3	7,65	6,71	11,44	0,97	61,09	4,89	0,95
4	R-4	7,09	6,81	17,24	1,64	79,89	6,01	3,04
5	P-1	7,91	7,09	22,41	0,93	31,42	1,93	0,23
6	P-2	8,06	7,65	30,74	0,81	21,24	3,02	0,13
7	OŚ	6,97	6,81	-	-	289,41	41,14	5,48

Właściwości sorpcyjne badanych gleb wyrażane w postaci zdolności do wymiany kationów (CEC) były zróżnicowane w zależności od sposobu ich użytkowania. Zaobserwowano, iż wartości względnej pojemności sorpcyjnej oznaczanych gleb były znacznie większe dla gleb przemysłowych. Najwyższą pojemność sorpcyjną odnotowano w próbkach gleb pobranych z terenów sąsiadujących z elektrociepłownią miejską - 30,74 cmol(+)/kg. Wysokie wartości tego współczynnika w glebach przemysłowych związane są z podwyższoną zawartością zanieczyszczeń organicznych i mineralnych [20], których obecność jest konsekwencją intensyfikacji działalności antropogenicznej. Zawartość kwasów huminowych w analizowanych glebach wahała się od 0,81 do 1,64%. Największe stężenia odnotowano w próbkach gleb rolniczych, najniższe natomiast w glebach przemysłowych. Związane jest to z niższą zawartością zanieczyszczeń oraz częstym prowadzeniem zabiegów agrotechnicznych w glebach użytkowanych rolniczo, dzięki czemu w glebach rolniczych obserwuje się korzystniejsze warunki dla życia i rozwoju endogennych mikroorganizmów glebowych, których zadaniem między innymi jest synteza związków wchodzących w skład frakcji próchnicznej gleby. Wykazano duże różnice stężeń C, N, P w badanych glebach w zależności od sposobu ich użytkowania. Największe stężenia węgla zaobserwowano w glebach uprawnych, co jest konsekwencją aktywnie prowadzonej gospodarki nawozowej. W przypadku zawartości azotu i fosforu w glebach rolniczych odnotowano tę samą zależność. Najniższe wartości stężeń azotu i fosforu wystąpiły na obszarze stacji przeładunku paliw.

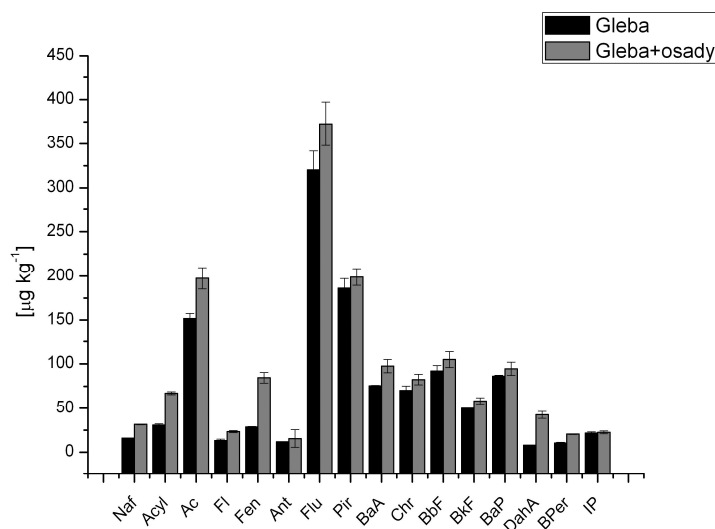
Wyniki analiz chromatograficznych przedstawione zostały na rysunkach 1-6. Zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w glebach determinowana była miejscem pobrania próbek do badań. Sumaryczne stężenia szesnastu analizowanych WWA były znacznie wyższe dla gleb przemysłowych niż dla gleb użytkowanych rolniczo. Za najbardziej reprezentatywny węglowodor wskaźnikowy można przyjąć fluoranten, który występował w największych stężeniach w większości analizowanych próbek gleby, co potwierdzają również dane literaturowe [21, 22]. Największe stężenie $\Sigma 16$ WWA zaobserwowano w glebie pochodzącej z terenów sąsiadujących z elektrociepłownią miejską - 15227 $\mu\text{g kg}^{-1}$ s.m.

(P-2). Badania prowadzone na obszarach silnie zanieczyszczonych oraz na terenach użytkowanych rolniczo potwierdzają, iż największe stężenia WWA występują w próbkach gleby pobranych z terenów bezpośrednio sąsiadujących z obiektami przemysłowymi, w tym elektrociepłowniami [8, 23]. Zawartość WWA w próbkach gleby z obszarów stacji przeładunku paliw wynosiła $5813 \mu\text{g kg}^{-1}$ s.m. (P-1). Średnie stężenie WWA w glebach pobranych z terenów wiejskich wynosiły $512 \mu\text{g kg}^{-1}$ s.m. dla próbki R-1; $1172 \mu\text{g kg}^{-1}$ s.m. dla próbki R-2; $2092 \mu\text{g kg}^{-1}$ s.m. dla próbki R-3 oraz $1871 \mu\text{g kg}^{-1}$ s.m. dla próbki R-4. Wyższymi zawartościami WWA charakteryzowały się próbki gleb pobrane blisko szlaku komunikacyjnego (R-3 i R-4), czyli bezpośrednio narażone na kontakt ze źródłami emisji WWA. Przyczyną podwyższonych stężeń analizowanych zanieczyszczeń w tych próbkach może być zjawisko wymywania WWA z powierzchni dróg, gdzie znajdują się duże ilości tych związków pochodzące ze spalin samochodowych, ze ścierania opon przy hamowaniu i z samego asfaltu bogatego w różnorakie węglowodory. Podwyższone zawartości WWA w glebach narażonych na intensywny wpływ transportu są potwierdzeniem wyników otrzymanych przez innych autorów [24-27]. Należy podkreślić, iż podłoża narażone na przemysłową działalność człowieka (drogi, torowiska, podłoża przemysłowe), niejednokrotnie wzbogacane są o nieorganiczne i organiczne dodatki, mające na celu zapewnienie wyższej twardości i wytrzymałości na uszkodzenia mechaniczne projektowanej nawierzchni, co wpływa na zatrzymywanie zanieczyszczeń organicznych. Materiały wykorzystywane w tym charakterze, np. kruszywa mineralne oraz popioły, charakteryzują się zazwyczaj wysoką pojemnością sorpcyjną, pozwalającą na akumulację dużych ilości materii organicznej, a w szczególności związków o właściwościach hydrofobowych, w tym WWA [23-25].



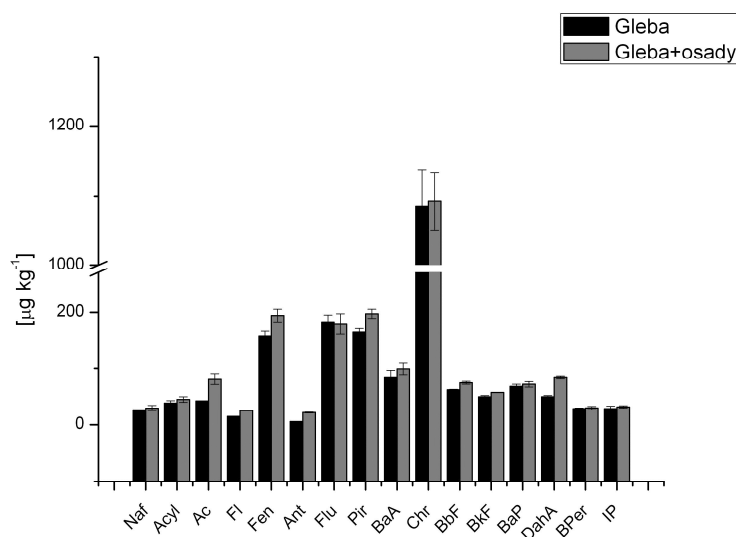
Rys. 1. Średnie stężenia WWA w próbce gleby R-1

Fig. 1. Concentrations of PAHs in the soil sample R-1



Rys. 2. Średnie stężenia WWA w próbce gleby R-2

Fig. 2. Concentrations of PAHs in the soil sample R-2

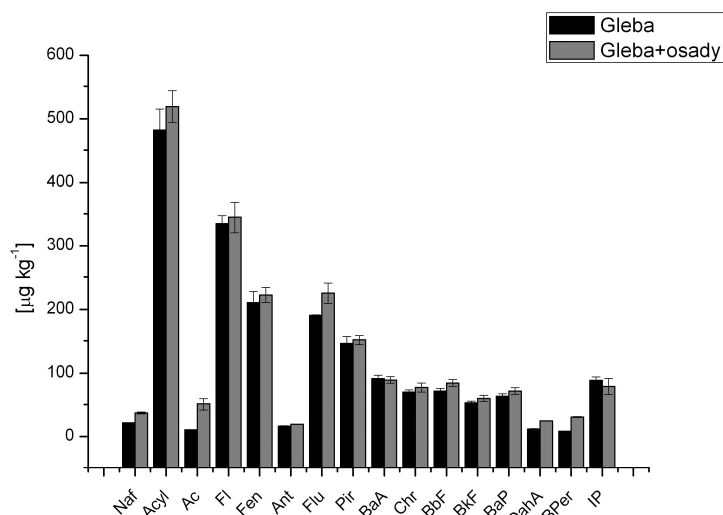


Rys. 3. Średnie stężenia WWA w próbce gleby R-3

Fig. 3. Concentrations of PAHs in the soil sample R-3

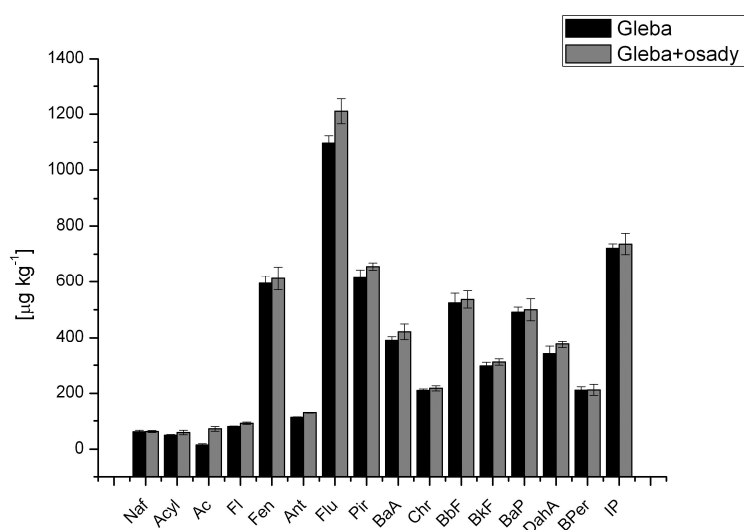
Średnie stężenia poszczególnych WWA w próbkach gleb przemysłowych uległy podwyższeniu o około 3÷7% w stosunku do wartości początkowej po zastosowaniu osadów ściekowych jako nawozu (rys. 5 i 6). Badania wykazują, iż WWA występują w samych osadach ściekowych, a ich obecność jest związana z występowaniem tych związków w ściekach i zależy od rodzaju ścieków [22]. Głównym

źródłem WVA w osadach są ścieki przemysłowe, szczególnie pochodzące z przeróbki paliw, w tym ścieki koksownicze [6, 29, 30], rafineryjne, hutnicze oraz w mniejszym stopniu ścieki komunalne [29-31]. Stężenie $\Sigma 16$ WVA w osadach ściekowych wykorzystywanych w badaniach wynosiło $3241 \mu\text{g kg}^{-1}$ s.m.



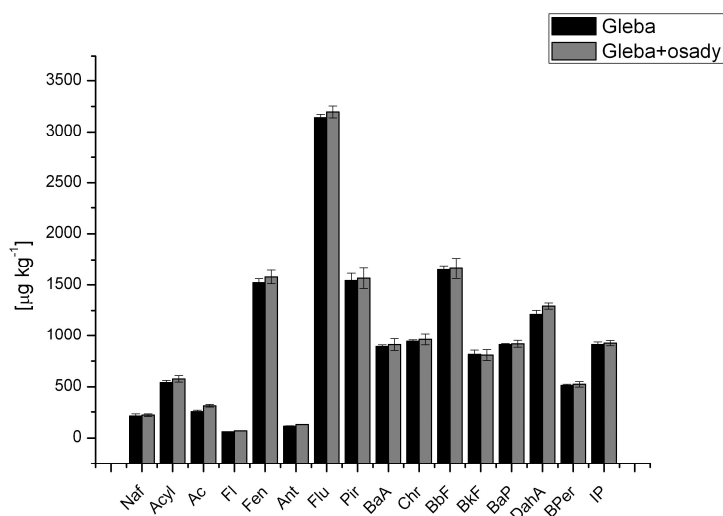
Rys. 4. Średnie stężenia WVA w próbce gleby R-4

Fig. 4. Concentrations of PAHs in the soil sample R-4



Rys. 5. Średnie stężenia WVA w próbce gleby P-1

Fig. 5. Concentrations of PAHs in the soil sample P-1



Rys. 6. Średnie stężenia WWA w próbce gleby P-2

Fig. 6. Concentrations of PAHs in the soil sample P-2

W tabeli 4 przedstawiono wyniki analiz chromatograficznych WWA w glebach nawożonych osadem ściekowym. Największe stężenie WWA odnotowano w próbkach gleb nawożonych osadem ściekowym pobranych z terenów sąsiadujących z elektrociepłownią (P-2) – 15 652 $\mu\text{g kg}^{-1}$ s.m. Stężenie WWA w próbce gleby P-1 z osadem wynosiło 6201 $\mu\text{g kg}^{-1}$ s.m. Odnotowano także, iż fluoranten występował w największych stężeniach we wszystkich analizowanych próbkach. Dotychczas w prawodawstwie polskim nie określono dopuszczalnych wartości stężeń WWA w osadach ściekowych przeznaczonych do przyrodniczego wykorzystania. Przy stosowaniu komunalnych osadów ściekowych na gruntach dawkę osadu ustala się oddzielnie dla każdej zbadanej objętości osadu ściekowego. Dopuszczalna dawka osadów ściekowych zależy od rodzaju gruntu, sposobu jego użytkowania, jakości osadu ściekowego i gleby oraz zapotrzebowania roślin na fosfor i azot [14, 28, 30].

Tabela 4. Stężenie WWA w glebach nawożonych osadem ściekowym

Table 4. PAHs concentrations in soils fertilized with sewage sludge

Próbka	Stężenie $\sum 16$ WWA $\mu\text{g kg}^{-1}$ s.m.	Próbka (po nawożeniu)	Stężenie $\sum 16$ WWA $\mu\text{g kg}^{-1}$ s.m.	Względny procentowy przyrost $\sum 16$ WWA
R-1	512	RO-1	836	63%
R-2	1172	RO-2	1513	29%
R-3	2092	RO-3	2316	11%
R-4	1871	RO-4	2089	12%
P-1	5813	PO-1	6201	7%
P-2	15227	PO-2	15652	3%

W przypadku gleb rolniczych po nawożeniu osadami ściekowymi odnotowano większe względne podwyższenie zawartości analizowanych związków w odniesieniu do wartości początkowej niż w przypadku gleb przemysłowych (rys. 2-4). Stężenie węglowodorów aromatycznych w próbkach gleb pobranych z pól uprawnych rzepaku (R-1) po nawożeniu wynosiło $836 \mu\text{g kg}^{-1}$ s.m. Był to najwyższy względny procentowy wzrost, wyniósł on 63%. Dla próbki RO-2 stężenie WWA po dodaniu osadów wynosiło $1513 \mu\text{g kg}^{-1}$ s.m., wzrost stężenia o 29%. W glebie pobranej z nieużytków rolnych sąsiadujących z trasą ruchu drogowego (RO-3) stężenie analizowanych WWA po dodaniu osadów ściekowych wzrosło o 11% i wynosiło $2316 \mu\text{g kg}^{-1}$ s.m. Stężenie węglowodorów aromatycznych w próbkach gleb pobranych z terenów rolniczych sąsiadujących z trasą szybkiego ruchu drogowego (RO-4) po nawożeniu wynosiło $2089 \mu\text{g kg}^{-1}$ s.m., był to wzrost o 12%. Próbki gleb przemysłowych wykazały mniejszy procentowy wzrost stężenia WWA po nawożeniu. W próbce P-1 wzrost wyniósł 7%, natomiast w próbce P-2 3%. Mniejszy procentowy przyrost stężenia wynikał z faktu, iż bazowe stężenie analizowanych zanieczyszczeń w tych glebach było znacznie wyższe niż w glebach rolniczych. W przypadku wszystkich analizowanych gleb odnotowany wzrost stężenia WWA w glebach, po nawożeniu osadami ściekowymi, wyniósł średnio $320 \mu\text{g kg}^{-1}$ s.m. Wzrost zawartości WWA w nawożonych glebach jest wynikiem obecności WWA w osadach ściekowych, a różnice w stężeniach poszczególnych węglowodorów mogą być wynikiem heterogenicznego składu ścieków dopływających do oczyszczalni.

Analizując uzyskane wyniki w oparciu o klasyfikację stopnia skażenia materiału glebowego, zaproponowaną przez Kabatę-Pendias i inni, zauważyć można, iż nawożenie osadami ściekowymi w przypadku gleb zaliczanych do materiałów o II klasie zanieczyszczenia (lekko podwyższona zawartość zanieczyszczeń: $\sum\text{WWA} = 200\div 600 \mu\text{g kg}^{-1}$ s.m.) może prowadzić do zmiany na klasę III (materiał mało zanieczyszczony: $\sum\text{WWA} = 600\div 1000 \mu\text{g kg}^{-1}$ s.m.). Sytuację tę zaobserwowano w przypadku próbek pobranych z gleby R-1. W przypadku pozostałych gleb wprowadzanie nawozów organicznych w postaci osadów ściekowych nie miało wpływu na zmianę klasyfikacji badanego materiału. Poziom zawartości $\sum\text{WWA}$ w glebach R-2, R-3 oraz R-4 przyporządkowuje te materiały do klasy III (gleba zanieczyszczona: $\sum\text{WWA} = 1000\div 5000 \mu\text{g kg}^{-1}$ s.m.). Gleby przemysłowe natomiast wpisują się w krańcowe klasy skażenia, gleba P-1 - klasa IV ($\sum\text{WWA} = 5000\div 10\ 000 \mu\text{g kg}^{-1}$ s.m.), natomiast gleba P-2 - klasa V ($\sum\text{WWA} > 10\ 000 \mu\text{g kg}^{-1}$ s.m.) [32].

Celem następnego eksperymentu będzie porównanie biotycznych i abiotycznych zmian ilościowych WWA w badanych próbkach gleb po okresie ich inkubacji.

Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań z wykorzystaniem pobranych próbek gleby i osadów można sformułować następujące wnioski:

1. Stopień skażenia gleby wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi zależy od lokalizacji oraz sposobu użytkowania gruntu. Wyższymi zawartościami WWA charakteryzowały się próbki gleb pobrane z terenów bezpośrednio sąsiadujących ze źródłami skażenia, tj. w glebach z terenów przemysłowych oraz z terenów sąsiadujących z trasami intensywnego ruchu drogowego.
2. Największe sumaryczne stężenie analizowanych WWA odnotowano w próbkach gleby pochodzącej z terenów sąsiadujących z elektrociepłownią miejską - 15 227 $\mu\text{g kg}^{-1}$ s.m. (P-2).
3. Najniższe sumaryczne stężenie $\Sigma 16$ WWA, wynoszące 512 $\mu\text{g kg}^{-1}$ s.m., odnotowano dla gleby z terenów rolniczych - pola uprawy rzepaku (R-1).
4. We wszystkich analizowanych przypadkach zaobserwowano wzrost stężenia WWA następujący pod wpływem wprowadzania osadów ściekowych w charakterze nawozu.

Podziękowania

Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2013/09/N/ST10/02175.

**Autorzy: Dariusz Włóka, Marzena Smol są stypendystami programu „DoktoRIS - program stypendialny na rzecz innowacyjnego Śląska”*



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA SIĘĆ AKADEMICKA SPÓŁNOŚCI

UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Literatura

- [1] Bilek M., Gawlik M.B., Sposoby usuwania wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych z gleby oraz wód powierzchniowych, *Med. Środ.* 2006, 2, 83-86.
- [2] Oleszczuk P., Organic pollutants in sewage sludge-amended soil, part II. Fate of contaminants soils, *Ecol. Chem. Eng.* 2007, 14(S2), 185-198.
- [3] Włodarczyk-Makuła M., Behaviour of PAHs during sewage sludge fermentation in the presence of sulphate and nitrate, *Des. Wat. Treat.* 2011, 33(1-3), 178-184.
- [4] Smol M., Włodarczyk-Makuła M., Effectiveness in the removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from industrial wastewater by ultrafiltration technique, *Arch. Environ. Prot.* 2012, 38(4) 49-58.
- [5] Rosik-Dulewska C., Karwaczyńska U., Ciesielczuk T., Migracja WWA z nieuszczelnionego składowiska odpadów do wód podziemnych, *Roczn. Ochr. Środ.* 2007, 9, 335-343.
- [6] Macherzyński B., Włodarczyk-Makuła M., Ekstrakcja WWA z osadów wydzielonych ze ścieków koksowniczych, *Inż. i Ochr. Środ.* 2011, 4(14), 333-343.
- [7] Maliszewska-Kordybach B., Zależność między właściwościami gleb i zawartością w nich WWA; na przykładzie gleb z terenu użytków rolnych w województwie lubelskim, *Arch. Ochr. Środ.* 1998, 24, 79-91.
- [8] Włodarczyk-Makuła M., Wybrane mikrozanieczyszczenia organiczne w wodach i glebach, Komitet Inżynierii Środowiska PAN., Monografie 104, Częstochowa 2013.
- [9] Bień J.D., Zagospodarowanie komunalnych osadów ściekowych metodami termicznymi, *Inż. i Ochr. Środ.* 2012, 15(4), 439-449.

- [10] Bień J.D., Neczaj E., Worwąg M., Grosser A., Nowak D., Milczarek M., Janik M., Kierunki zagospodarowania osadów w Polsce po roku 2013, *Inż. i Ochr. Środ.* 2011, 14(4), 375-384.
- [11] Sadecka Z., Myszograj S., Suchowska-Kisielewicz M., Aspekty prawne przyrodniczego wykorzystania osadów ściekowych, *Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Zielonogórskiego, Inż. Środ.* 2011, 144(24), 5-17.
- [12] Siebielska I., Analiza porównawcza metod ekstrakcji wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych z osadów ściekowych, *Ochr. Środ.* 2008, 1(30), 51-54.
- [13] Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach, *DzU* 2013, poz. 21.
- [14] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 13 lipca 2010 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych, *DzU* 2010, Nr 137, poz. 924.
- [15] Włodarczyk-Makula M., Porównanie biotycznych i abiotycznych zmian WWA w glebie nawożonej osadami ściekowymi, *Roczn. Ochr. Środ.* 2010, 12, 559-573.
- [16] Grobelak A., Kacprzak M., Fiałkowski K., Fitoremediacja - niedoceniony potencjał roślin w oczyszczaniu środowiska, *J. Ecol. Health* 2010, 14, 6, 276-280.
- [17] Karczewska A., Kabała C., *Metodyka analiz laboratoryjnych gleb i roślin*, Wydawnictwo Uniwersytet Przyrodniczy, Wrocław 2008.
- [18] Wolski P., Zawieja I., Analiza parametrów reologicznych wstępnie kondycjonowanych osadów ściekowych poddanych fermentacji, *Roczn. Ochr. Środ.* 2013, 15, 1645-1657.
- [19] Włóka D., Kacprzak M., Rosikoń K., Fijałkowski K., Study of the migration of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH's) in the sewage sludge-soil system, *Environ. Protect. Eng.* 2013, 39(2), 113-122.
- [20] Karczewska A., Bogda A., Wolszczak M., Gałka B., Szopka K., Kabała C., Miedź, ołów i cynk w glebach przemysłowej części osiedla Różanka we Wrocławiu, *Ochr. Środ. i Zas. Natur.* 2009, 41, 516-522.
- [21] Kuna P., Wpływ emisji wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) z zakładów koksowniczych w Dąbrowie Górniczej (woj. śląskie) na zanieczyszczenie środowiska glebowego, *Przegląd Geolog.* 2010, 58(1), 74-78.
- [22] Oleszczuk P., Organic pollutants in sewage sludge-amended soil part II, Fate of contaminants soils, *Ecol. Chem. Eng.* 2007, 14(S2), 185-198.
- [23] Banach-Szott M., Dębska B., Mroziński G., Zmiany zawartości wybranych WWA w glebach pyłowych, *Proceedings of ECOpole 2012*, 6(1), 173-181.
- [24] Adamczewska M., Siepak J., Gramowska H., Studies of levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils subjected to anthropic pressure in the City of Poznań, *Polish J. Environ. Stud.* 2000, 9(4), 305-321.
- [25] Lisowska E., PAH soil concentrations in the vicinity of charcoal kilns in Bieszczady, *Arch. Environ. Prot.* 2010, 36, 41-54.
- [26] Kluska M., Kroszczyński W., Zawartość niektórych policyklicznych węglowodorów aromatycznych w pobliżu dróg o dużym nasileniu ruchu, *Chem. Inż. Ekol.* 2000, 7, 563-573.
- [27] Kluska M., Dynamika sorpcji wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych przez glebę w pobliżu dróg o dużym natężeniu ruchu komunikacyjnego, *Arch. Ochr. Środ.* 2004, 30, 83-93.
- [28] Ociepa A., Pruszek K., Lach J., Ociepa E., Wpływ długotrwałego nawożenia gleb obornikiem i osadem ściekowym na wzrost zawartości metali ciężkich w glebach, *Ecol. Chem. Eng. J.* 2008, 15(1), 103-109.
- [29] Włodarczyk-Makula M., *Wybrane mikrozanieczyszczenia organiczne w wodach i glebach*, Politechnika Częstochowska, 2013.
- [30] Włodarczyk-Makula M., Janosz-Rajczyk M., Wiśniowska E., Zarębska A., Zgrzebna A., Badania zawartości WWA w osadach ściekowych, *Ochr. Środ.* 2000, 4(79), 15-19.
- [31] Włodarczyk-Makula M., Kalaga K., Kipińroch M., Smol M., Oznaczanie WWA w ściekach koksowniczych, *Inż. i Ochr. Środ.* 2011, 14, 267-274.

- [32] Kabata-Pendias A., Piotrkowska M., Motowicka T., Maliszewska-Kordybach B., Filipiak K., Krakowiak A., Pietruch C., Podstawy oceny chemicznego zanieczyszczenia gleb, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa 1995.

Assessment of PAHs Pollution in Soil Fertilized with Sewage Sludge

The main aim of the study was to assess the degree of soil contamination with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). The secondary aim was to investigate the potential impact of the agricultural use of sewage sludge on the concentrations of PAHs in different types of soil. PAHs are relatively well - known organic pollutants and due to their carcinogenic and mutagenic properties, their presence in soil attracts a lot of attention. In experiment 6 types of soils, with different degrees of PAHs contamination (soil from agricultural/industrial sites) were used. As a sewage sludge the stabilized fraction, taken from municipal wastewater treatment plant, located in Silesia (Poland) was used. All used materials were closely characterized in order to determinate 16 PAHs (compounds recommended to analysis by EPA). The liquid chromatography (HPLC) is one of the most commonly used methods for PAHs analysis and therefore it is recommended for those sorts of research. Qualitative and quantitative PAHs analysis was carried out using high performance liquid chromatography HPLC with fluorescence and UV-Vis detectors. The highest concentrations of PAHs was found in the soils from industrial site and in the soils collected from areas directly adjacent to the roads. The relatively large increase in PAHs was also observed in samples.

Keywords: fertilized with sewage sludge