

WYBRANE WŁAŚCIWOŚCI OSADÓW ŚCIEKOWYCH
Z OCZYSZCZALNI REGIONU WIELKOPOLSKI
Cz. III. METALE CIĘŻKIE I WIELOPIERŚCIENIOWE
WĘGLOWODORY AROMATYCZNE

J. Czekala, M. Jakubus, A. Mocek

Katedra Gleboznawstwa, Akademia Rolnicza
ul. Mazowiecka 42, 60-623 Poznań
e-mail: monja@owl.au.poznan.pl

Streszczenie. W składzie osadów ściekowych stwierdzono zróżnicowane ilości metali ciężkich, wśród których wymienić należy Cu, Zn i Mn jako pierwiastki niezbędne dla wzrostu i rozwoju roślin. Z badań wynika, że mimo jednostkowo dużego zakresu ilości ekstremalnych poszczególnych pierwiastków według zawartości średnich tylko nikiel przekraczał dopuszczalną normę umożliwiającą rolnicze wykorzystywanie osadów.

W osadach stwierdzono również obecność wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA), których suma wahała się od 275 do 401 μ g·kg⁻¹ s.m. Wśród nich dominujący udział miały związki zawierające trzy i cztery pierścienie benzenowe.

Słowa kluczowe: osady ściekowe, metale ciężkie, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne.

WSTĘP

Osady ściekowe są źródłem składników nie tylko korzystnych z rolniczego punktu widzenia [2,6,18,21], lecz zawierają również związki o działaniu toksycznym lub szkodliwym dla organizmów żywych. Należą do nich między innymi metale ciężkie, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) czy polichlorowane bifenyle (PCB) [14,26].

Wśród metali ciężkich wyróżnia się zarówno pierwiastki niezbędne dla roślin i zwierząt (Cu, Mn, Zn), jak i silnie toksyczne (Cd, Hg, Pb, Ni, As i inne).

Poznanie działania ich w środowisku przyrodniczym stanowiło podstawę do ustalenia w wielu krajach norm dopuszczalnych zawartości każdego z pierwiastków w osadach ściekowych przeznaczonych do rolniczej utylizacji [4,22].

Mniej jest z kolei informacji o występowaniu WWA w osadach, szczególnie w warunkach polskich. Problem jest ważny, bowiem wiele z tych związków wykazuje właściwości rakotwórcze [10,12], występując niemal we wszystkich elementach środowiska przyrodniczego [1,3,17,24].

Z doniesień [14] wynika, że zawartość WWA w osadach jest zróżnicowana i waha się od 0,0 do 1,8 mg·kg⁻¹ (Szwajcaria) oraz od 17,0 do 2000,0 mg·kg⁻¹ (Kanada). Z kolei w osadach pochodzących z różnych miast Górnego Śląska wspomniani autorzy stwierdzili od 35,0 do 260,0 mg·kg⁻¹ s.m. osadów.

W prezentowanej pracy przedstawiono wyniki badań dotyczące zawartości metali ciężkich i wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w osadach pochodzących z kilku oczyszczalni na terenie Wielkopolski.

MATERIAŁ I METODY

Metale ciężkie analizowano w 30 próbkach osadów ściekowych, których charakterystykę przedstawiono w cz. I [7].

W badaniach uwzględniono takie metale, jak: chrom, cynk, kadm, mangan, miedź, nikiel i rtęć. Wszystkie pierwiastki z wyjątkiem rtęci oznaczono metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej, po wcześniejszym spopieleniu materiału w temp. 350°C i roztworzeniu pozostałości w wodzie królewskiej. Rtęć oznaczono metodą zimnych par z użyciem aparatu AMA-254.

Do oznaczeń WWA wybrano cztery próbki pochodzące z oczyszczalni różniących się metodami oczyszczania ścieków i odwadniania osadów. Oznaczeń dokonano w Zakładzie Wód i Gruntów UAM w Poznaniu dla 16 WWA rekomendowanych z listy EPA [1], różniących się między sobą między innymi ilością pierścieni:

- 2 pierścieniowe - naftalen (Na)
- 3 pierścieniowe - acenaftylen [Ace], acenaften [Acn], fluoren [Flu], fenantren [Fen], antracen [An]
- 4 pierścieniowe - piren [Pir], benzo(a)antracen [B(a)A], chryzen [Ch]
- 5 pierścieniowe - benzo(a)piren [B(a)P], benzo(k)fluoranten [B(k)F], dibenzo(a,h)antracen [D(a,h)A], indeno (1,2,3-c,d) piren [IP]
- 6 pierścieniowe – benzo(g,h,i)perylene [B(ghi)P]

Wymienione węglowodory oznaczono metodą chromatografii cienkowarstwowej i sprawdzono metodą wysokosprawną chromatografię cieczową [1].

WYNIKI I DYSKUSJA

Metale ciężkie są jednym z ważniejszych kryteriów rolniczej utylizacji osadów. Wynika to m. in. z dużej bioakumulacji wielu pierwiastków w glebach i roślinach, co stwarza niebezpieczeństwo włączenia się tych metali do łańcucha troficznego. Zagrożenie takie wynika między innymi z faktu pobierania i gromadzenia metali przez rośliny w liniowej zależności od ich stężenia w podłożu [15]. Ilość poszczególnych pierwiastków w formach przyswajalnych dla roślin wzrasta z kolei po wprowadzeniu osadów do gleby [5]. Jedną z przyczyn tego procesu jest występowanie metali ciężkich w osadach w różnych formach, w tym łatwo dostępnych dla roślin [13].

Badane osady charakteryzowały się dużą zmiennością ilościową pierwiastków (Tab. 1), potwierdzoną wartościami współczynnika zmienności (V). Spośród nich największe różnice wykazano dla niklu (V-136%) i chromu (V- 127%).

Tabela 1. Zawartość metali ciężkich w osadach ściekowych

Table 1. Content of heavy metals in sewage sludge

Zawartość	Cd	Cr	Cu	Hg	Mn	Ni	Zn
	mg·kg ⁻¹ s.m.						
Średnia	5,85	388,0	353,0	1,38	273,0	172,0	1505,0
SD	2,81	459,5	248,4	0,52	194,0	234,3	899,4
V[%]	48,0	127,6	70,3	37,7	71,0	136,0	59,6
Minimalna	1,76	21,0	77,0	0,67	91,0	15,0	191,0
Maksymalna	14,40	2465,0	868,0	2,70	811,0	911,0	3603,0
Norma	10,0	500,0	800,0	5,0	-	100,0	2500,0

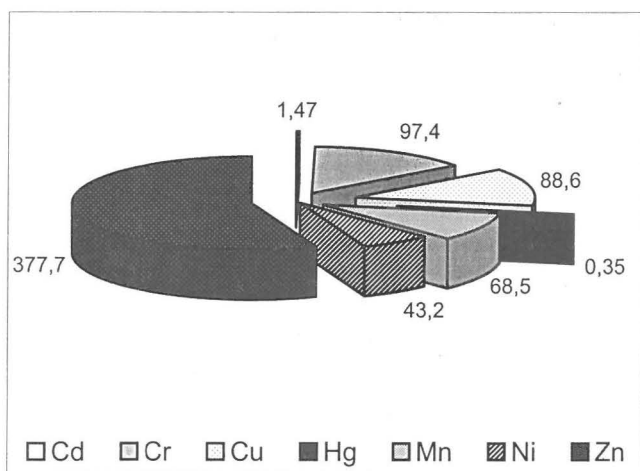
Zawartość Ni wahała się od 15,0 do 911,0 mg, średnio 172,0 mg·kg⁻¹ s.m. Oznacza to, że nikiel jako jedyny z analizowanych pierwiastków przekroczył nawet w wartości średniej dopuszczalną normę wynoszącą 100,0 mg·kg⁻¹ s.m. Na wynik ten wpłynęła ilość Ni w 6 próbkach wynosząca od 105,0 do 911,0 mg·kg⁻¹, przy czym próbki te pochodziły z jednej oczyszczalni.

Zawartość Cr w osadach wahała się od 21,0 do 2465,0, średnio 388,0 mg·kg⁻¹. Stwierdzono jednocześnie, że ilość chromu była skorelowana dodatnio z zawartością cynku, przy czym zależność ta była zróżnicowana w zakresach występowania chromu. Najsilniejszą zależność ujawniono do zawartości 100,0 mg Cr·kg⁻¹ ($r = 0,894$), mniejszą w zakresie 101 do 300,0 mg·kg⁻¹ ($r = 0,451$), a ujemną dla ilości chromu powyżej 300,0 mg·kg⁻¹ ($r = -0,750$). Tak duża współzależność pomiędzy tymi pierwiastkami wskazywać może na wspólne źródło ich pochodzenia w większości badanych osadów (60%).

Poziom cynku w osadach wahał się od 191,0 do 3603,0 mg, średnio 1505,0 mg·kg⁻¹ s.m. W 63% próbek ilości Zn przekraczały 1000,0 mg, ale tylko w 3 próbkach były to ilości powyżej 2500,0 mg·kg⁻¹, a więc wartości granicznej dla tego pierwiastka z rolniczego punktu widzenia.

Miedź jest pierwiastkiem, który często występuje w osadach w ilościach ponadnormatywnych. Jednakże w badanych osadach jej średnia zawartość wynosiła 353,0 mg·kg⁻¹ i tylko w jednej próbce przekroczyła ilość 800,0 mg·kg⁻¹ (Tab. 1). Podobnie zachował się kadm, którego średnia zawartość wynosiła 5,85 mg·kg⁻¹ ale w jednej próbce stwierdzono nawet 14,4 mg·kg⁻¹ s.m.

Uzyskane wyniki przeliczono na ich ilości w tonie świeżej masy osadów, biorąc pod uwagę średnie zawartości metali i suchej masy. Z obliczeń wynika, że ilości te wahały się od 0,35 g Hg i 1,47 g Cd do 97,4 g Cr i 377,7 g Zn (Rys. 1).



Rys. 1. Średnia zawartość metali ciężkich (g) w tonie świeżej masy osadów.

Fig.1. Mean content of heavy metals (g) in tone of fresh matter sludge.

Z przedstawionych danych wynika, że osady w zdecydowanej większości charakteryzowały się korzystnymi parametrami pod względem zawartości metali ciężkich z rolniczego punktu widzenia. Wykazane różnicowania należy natomiast uważać za naturalne w świetle doniesień literaturowych [11,18]. Wynika z nich, [11] że największe wahania dotyczyły także chromu i cynku. Niemniej wyniki przedstawione w pracy potwierdzają konieczność wykonania każdorazowo analizy osadów, nawet z tej samej oczyszczalni, szczególnie przy ich wykorzystaniu w rolnictwie.

Bardziej złożonym problemem są związki organiczne osadów, w tym WWA. Ich ilości (Tab. 2) dla sumy 16 były na zbliżonym poziomie i wynosiły od 275,0 do 401,0 µg·kg⁻¹ s.m. osadów. Są to ilości małe i nie budzą zastrzeżeń od strony ewentualnego zagrożenia dla środowiska glebowego.

Tabela 2. Zawartość 16 WWA w osadach ściekowych**Table 2.** Content of 16 PAHs in sewage sludge

WWA	Liczba pierścieni	Osad				Średnio
		1	2	3	4	
		μg·kg ⁻¹ s.m.				
Na	2	12	10	11	18	13
Ace	3	30	26	28	40	31
Acn	3			n.s.		
Flu	3	50	50	60	90	65
Fen	3	50	35	40	55	45
An	3	10	8	7	9	8,5
Fl**	4	50	50	70	85	64
Pir	4	20	18	16	10	16
B(a)A	4	25	18	20	23	21,5
Ch	4	20	16	15	17	17
B(a)P**	5	12	6	6	12	9
B(b)F**	5	16	8	10	14	12
B(k)F**	5	14	16	6	14	12,5
D(a,h)A	5	6	6	4	4	5
IP**	6	8	4	6	6	6
B(ghi)P**	6	4	4	4	4	4
Σ 16		337	275	303	401	329,5
Σ 6		104	88	102	135	107,5
Udział Σ 6 w Σ 16 WWA [%]		30,8	32,0	33,6	33,6	32,6

* n.s.- nie stwierdzono

** węglowodory wchodzące w sumę 6 WWA

Wśród węglowodorów przeważały trzy- (45,6%) i czteropierścieniowe (36,0%). Spośród nich najwięcej było fluorenu (50-90 μg) i fluorantenu (50-85 μg·kg⁻¹), które stanowiły razem 39,0% sumy 16 WWA. Niską zawartość wykazał z kolei benzo(a)piren (6-12 μg·kg⁻¹), węglowódor uważany często jako najniebezpieczniejszy przedstawiciel tej grupy związków.

W literaturze zawartość węglowodorów podaje się na ogół dla sumy 6 WWA [1,26]. Jednakże w nowszych opracowaniach autorzy przedstawiają zawartości powyższych związków w odniesieniu do 16 WWA zalecanych przez EPA [1,20].

Wyniki uzyskane dla badanych osadów są niższe od tych, jakie stwierdzili inni badacze [14]. Z kolei w osadach pochodzących z oczyszczalni niemieckich wykryto średnio aż $1,8 \text{ mg B(a)P} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$, co uważa się za ilości zagrażające glebom, tym bardziej, że niektóre produkty jego rozkładu uważa się za bardziej toksyczne od samego benzo (a) pirenu [22].

Zróznicowane ilości WWA jakie występują w glebach, jak i doniesienia o możliwości pobierania tych związków przez rośliny, wymagają dalszych badań związanych z poznaniem wszystkich mechanizmów ich przemian i biodegradacji w środowisku przyrodniczym oraz czynników sprzyjających gromadzeniu się WWA w poszczególnych ekosystemach. W Polsce brak jest jednak norm prawnych określających dopuszczalne ilości WWA w osadach, chociaż czyni się próby uporządkowania powyższej sytuacji w odniesieniu do gleb [20].

WNIOSKI

1. Badane osady charakteryzowały się dużą zmiennością odnośnie zawartości metali ciężkich, ale tylko nikiel występował w ilościach ponadnormatywnych.
2. Zawartości WWA w osadach były niskie, przy czym przeważały w nich związki zawierające trzy i cztery pierścienie. Spośród nich najwięcej stwierdzono fluorenu i fluorantenu.
3. Osady ściekowe regionu Wielkopolski należy uznać w większości za bezpieczne z punktu widzenia ich rolniczej utylizacji pod względem zasobności w metale ciężkie i WWA.

PIŚMIENNICTWO

1. **Adamczewska M., Siepak J., Gramowska H.:** Studies of levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils subjected to anthropopressure in the city of Poznań. Polish J. Environ. Studies, 9, 4, 305-321, 2000.
2. **Baran S., Turski R.:** Wybrane zagadnienia z utylizacji i unieszkodliwiania odpadów. Wyd. AR w Lublinie, 1999.
3. **Bąkowski W., Bodzek D.:** Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne w naturalnym środowisku człowieka pochodzenie, występowanie, toksyczność, oszacowanie emisji w Polsce. Arch. Orch. Środ., 3-4, 197-215, 1988.
4. **Bernacka J., Pawłowska L.:** Przeróbka i zagospodarowanie osadów z miejskich oczyszczalni ścieków. IOŚ, Warszawa, 1996.
5. **Chłopecka A., Dudka S.:** Wpływ osadów ściekowych na zawartość metali śladowych w glebie i roślinach oraz wymywanie tych pierwiastków z gleby. Zesz. Nauk. AG-H w Krakowie, 1367, Sozologia i Sozotechnika 31, 79-85, 1991.

6. **Czekala J.:** Osady ściekowe źródłem materii organicznej i składników pokarmowych. *Fol. Univ. Agric. Stetin. 200 Agricultura (77)*, 11-14, 1999.
7. **Czekala J.:** Wybrane właściwości osadów ściekowych z oczyszczalni regionu Wielkopolski. Cz.I. Odczyn, sucha masa, materia i węgiel organiczny oraz makroskładniki. *Acta Agrophysica (w druku)*.
8. **Czekala J., Jakubus M.:** Metale ciężkie oraz wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne integralnymi składnikami osadów ściekowych. *Fol. Univ. Agruc. Stetin. 200 Agricultura (77)*, 39-44, 2000.
9. **Dunbar J. C., Lin Ch. I, Vergucht I., Wong J., Durant J. L.:** Estimating the contributions of mobile sources of PAH to urban air using real-time PAH monitoring. *Sci. Total Environ.* 279, 1-3, 1-19, 2001.
10. **Fritz W.:** Methodik zur Identifizierung und Bestimmung von Polyclischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen in Lebensmitteln im Boden und im Trinkwasser. *Die Nahrung*, 23, 63-81, 1979.
11. **Gambuś F.:** Skład chemiczny i wartość nawozowa osadów ściekowych z wybranych oczyszczalni regionu krakowskiego. *Mat. Konf. Nauk-Techn. „Przyrodnicze użytkowanie osadów ściekowych”*, Świnoujście 9-11. 06., 67-77, 1999.
12. **Hirsche C., Wiesner J.:** Sanierung PAK-kontaminierter Boden. *Chem. Ing. Techn.*, A576-A577, 1992.
13. **Jakubus M., Czekala J.:** Heavy metal speciation in sewage sludge. *Pol. J. Environ. Studies*, 10,4, 245-250, 2000.
14. **Janoszka B., Bodzek D., Bodzek M.:** Występowanie i oznaczanie wielopierścieniowych węglodorów aromatycznych i ich pochodnych w wybranych osadach ściekowych. *Arch. Ochr. Środ.*, 23, 1-2, 55-67, 1997.
15. **Kabata-Pendias A., Piotrowska M.:** Pierwiastki śladowe jako kryterium rolniczej przydatności odpadów. *IUNG, Puławy, P (23)*, 1987.
16. **Kalembasa S., Kroszczyński W., Wiśniewska B., Kluska M.:** Wpływ dawek azotu zawartego w oborniku i osadzie ściekowym na zawartość wybranych węglodorów w życie wielokwiatowej. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.*, 427, 369-377, 2000.
17. **Krzywy E.:** *Przyrodnicze zagospodarowanie ścieków i osadów*. Wyd. AR w Szczecinie, 1999.
18. **Maćkowiak Cz.:** Skład chemiczny osadów ściekowych i odpadów przemysłu spożywczego o znaczeniu nawozowym. *Nawozy i nawożenie*, 4, 131-143, 2000.
19. **Maliszewska-Kordybach B.:** Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne w środowisku przyrodniczym. *Wiad. Ekolog.*, XXXII, 1, 47-65, 1886.
20. **Maliszewska-Kordybach B., Smreczak B.:** Zawartość wielopierścieniowych węglodorów aromatycznych w glebach użytkowanych rolniczo na terenie woj. lubelskiego. *Rocz. Glebozn.*, XLVIII, 1/2, 95-110, 1997.
21. **Mazur T.:** Rolnicza utylizacja stałych odpadów organicznych. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.*, 472, 507-516, 2000.
22. **Pawlaczyk-Szpilowa M.:** *Biologia i ekologia*. Oficyna Wyd. Politechniki Wrocławskiej, 357-358, 1997.

23. Rozporządzenie Min. Ochr. Środ., Zasobów Naturalnych, Dz.U. RP, 72, 3889-3892, 1999.
24. **Smerczak B.:** Wielopierścieniowe węglowodory (WWA) w układach gleba-roślina wyższa. Roczn. Glebozn., XLVIII, 3-4, 37- 47, 1997.
25. **Szeliga J., Chorąży M., Cimander B.:** Ilościowa i jakościowa analiza chemiczna ekstraktów pyłu zawieszonego w powietrzu na terenie województwa katowickiego. Biotechnologia, 3-4, 101-110, 1991.
26. **Tebay R.H.:** Untersuchungen zu Gehalten, zur mikrobiellen Toxizität und zur Adsorption und Löslichkeit von PAKs und PCBs in verschiedenen Böden Nordrhein-Westfalens. Bonner Bodenkindliche Abhandlungen., 14, 1994.

SELECTED PROPERTIES OF SEWAGE SLUDGE FROM SEWAGE
TREATMENT PLANTS IN WIELKOPOLSKA
PART. III. HEAVY METALS AND POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS

J. Czekala, M. Jakubus, A. Mocek

Agricultural University, Department of Soil Science
ul. Wojska Polskiego 71 F, 60-625 Poznań
e-mail: monja@owl.au.poznan.pl

Summary. The examined sewage sludge was found to contain various quantities of heavy metals, including Cu, Zn and Mn, which are indispensable for plants. It is evident from research results that despite high unit range of extreme quantities of individual elements according to mean concentrations, nickel was the only one, which occurred in quantities exceeding the standard quantity acceptable in agricultural utilisation of sludge.

The performed analyses revealed the presence of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH). The total of 15 PAHs ranged from 237 to 400 μ /kg of which the dominant ones were 3 and 4 ring compounds.

Key words: sewage sludge, heavy metals, polycyclic aromatic hydrocarbons.