

WPLYW DODATKÓW ORGANICZNYCH DO OSADÓW ŚCIEKOWYCH NA ZAWARTOŚĆ WĘGLOWODORÓW AROMATYCZNYCH W WYPRODUKOWANYCH KOMPOSTACH

Z. Ciećko, M. Harnisz

Katedra Chemii Środowiska, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski
Plac Łódzki 4, 10-718 Olsztyn
e-mail: ciecko@uwm.edu.pl

Streszczenie. Celem pracy było określenie zmian zawartości wybranych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w osadach ściekowych poddanych łącznemu kompostowaniu z różnymi materiałami organicznymi. Badane osady kompostowano same oraz z dodatkiem słomy, obornika i trocin.

Podczas 24 tygodniowego kompostowania suma sześciu oznaczonych WWA znacznie wzrosła we wszystkich badanych obiektach. Spośród badanych węglowodorów zawartość 4 pierścieniowego fluorantenu spadła w czasie kompostowania. Koncentracja 5 i 6 pierścieniowych WWA wyraźnie się podniosła podczas kompostowania.

Słowa kluczowe: osad ściekowy, kompostowanie, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne.

WSTĘP

Osady ściekowe mogą stanowić dla środowiska znaczne zagrożenie. Jedną z najczęściej stosowanych metod postępowania z tymi odpadami jest ich wykorzystanie przyrodnicze w tym poprzez kompostowanie [17,15,14]. Osady ściekowe najczęściej kompostuje się łącznie z różnymi materiałami odpadowymi. Jak podaje Siuta [18] stosowanie dodatków do kompostowanych osadów ściekowych ma na celu uzyskanie optymalnego składu chemicznego kompostowanej masy oraz jej odpowiedniej struktury.

Przydatność osadów ściekowych do celów nawozowych może być znacznie ograniczona przez występowanie w nich szkodliwych substancji chemicznych oraz organizmów chorobotwórczych [15]. Zasady przyrodniczego użytkowania osadów ściekowych reguluje Rozporządzenie Ministra Ochrony Środowiska Zasobów Naturalnych i Leśnictwa z dnia 11 sierpnia 1999 roku w sprawie warunków jakie muszą być spełnione przy wykorzystaniu osadów ściekowych na cele nieprzemysłowe [16]. Niestety rozporządzenie to zawiera wyłącznie zapisy dotyczące dopuszczalnych zawartości niektórych pierwiastków śladowych w osadach przeznaczonych do rolniczego użytkowania, jak też obecności w nich organizmów chorobotwórczych.

Osady ściekowe zawierają wiele szkodliwych substancji organicznych, spośród których najpospolitszymi są wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne – WWA [5,14,19]. Głównymi źródłami WWA w środowisku naturalnym są źródła antropogeniczne. Zdaniem licznych autorów [13,3,14,19] najważniejszymi przejawami ludzkiej działalności podczas których powstają WWA są: niekompletne spalanie drewna, węgla, paliw płynnych, gazu a także odpadów organicznych, wycieki z rur wydechowych pojazdów, produkcja olejów, smoły, asfaltu i koksu.

Wild i Jones [19] oraz Blanchard i in. [2] podają następującą drogę przenikania WWA do ścieków. WWA jako zanieczyszczenia atmosferyczne podlegają depozycji na powierzchniach zurbanizowanych, skąd poprzez wody opadowe dostają się one następnie do systemów kanalizacyjnych. Związki te dostają się również do ścieków z zakładów przemysłowych oraz innych, trudnych do sprecyzowania źródeł. Zdaniem Rogers'a [14] WWA głównie ze względu na hydrofobowe właściwości podlegają bardzo silnemu wydzielaniu ze ścieków w procesach sedymentacyjnego oczyszczania w osadnikach. Szacuje się, że tylko w osadnikach wstępnych aż 64% WWA zawartych w ściekach jest z nich wydzielana, co tłumaczy powszechne występowanie tych związków w osadach ściekowych.

Szkodliwość WWA jest według Izdebskiej-Szymony i in. [8] zależna od ich budowy (głównie ilości pierścieni benzenowych) i przejawia się w działaniu kancerogennym, mutagennym i immunotoksycznym.

Obecnie w większości krajów, w tym w Polsce brak jest przepisów dotyczących koncentracji WWA w materiałach odpadowych wprowadzanych do środowiska. W związku z tym na szczególną uwagę zasługuje wstępna dyrektywa unijna dotycząca osadów ściekowych opracowana w 2000 roku [6]. Mówi ona między innymi, że do przyrodniczego wykorzystania mogą być kierowane tylko

osady w których ilość WWA nie przekracza $6 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Dopuszczalna koncentracja WWA określona w dyrektywie obejmuje sumę: acenaftalenu, fenantrenu, fluorenu, fluoranten, pirenu, indeno(1,2,3-c,d)pirenu, benzo(a)pirenu, benzo(ghi)perylenu, benzo(b,j,k)fluorantenu, oznaczonych według normy ISO 13877.

Celem pracy było określenie zawartości wybranych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w osadach ściekowych poddanych łącznemu kompostowaniu z różnymi materiałami organicznymi.

MATERIAŁ I METODY BADAŃ

Do badań użyto mieszanych, przefermentowanych osadów ściekowych z Miejskiej Oczyszczalni Ścieków w Olsztynie. Badane osady kompostowano same oraz z dodatkiem słomy, obornika i trocin.

W doświadczeniu uwzględniono siedem kombinacji:

1. Osad ściekowy bez dodatków,
2. Osad ściekowy + 20 % trocin drzew iglastych,
3. Osad ściekowy + 40 % trocin drzew iglastych ,
4. Osad ściekowy + 20 % słomy żytniej,
5. Osad ściekowy + 40 % słomy żytniej,
6. Osad ściekowy + 20 % obornika bydlęcego,
7. Osad ściekowy + 40 % obornika bydlęcego.

Dodatek trocin, słomy i obornika podano w odniesieniu do suchej masy.

Kompostowanie prowadzono w drewnianych skrzyniach o pojemności 288 dm^3 przy wilgotności utrzymywanej na poziomie 60%. Przyjęte kombinacje prowadzono w trzech powtórzeniach. Kompostowanie rozpoczęto w maju a zakończono w listopadzie 1999 roku. Łączny czas kompostowania wynosił 24 tygodnie. W trakcie kompostowania co 4 tygodnie materiał w skrzyniach był dokładnie mieszany. W materiałach wyjściowych i gotowych kompostach oznaczono metodą chromatograficzną zawartość sześciu kancerogennych i mutagennych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych. Oznaczenie obejmowało: fluoranten, benzo(a)piren, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, indenopiren oraz benzo(ghi)perylene. Koncentrację tych węglowodorów w materiałach wyjściowych przedstawiono w Tabeli 1.

Tabela 1. Zawartość niektórych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w substratach użytych do produkcji kompostów (w $\mu\text{g}/\text{kg}$)

Table 1. Content of a few polycyclic aromatic hydrocarbons in materials used for composting (in $\mu\text{g}/\text{kg}$)

Substrat	Fl	B(a)P	B(b)F	B(k)F	IP	B(ghi)P	Suma
Osad ściekowy	82	24	20	16	25	32	199
Trociny	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Słoma	2	<1	1	<1	<1	<1	3
Obornik	93	8	10	8	9	6	134

WYNIKI I DYSKUSJA

Badane osady ściekowe zawierały w sumie 199 $\mu\text{g}/\text{kg}$ sześciu badanych WWA (Tab. 1). Spośród oznaczonych WWA w największych ilościach występował fluoranten – 82 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Pozostałe WWA występowały w osadach w ilościach od 16 $\mu\text{g}/\text{kg}$ do 32 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Pozostałe składniki użyte do produkcji kompostów zawierały mniejsze ilości WWA. W oborniku ilość fluorantenu była o 11 $\mu\text{g}/\text{kg}$ większa niż w osadzie natomiast pozostałe WWA występowały w nim w ilości od 6 do 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$. W sumie zawartość WWA była w oborniku niższa niż w osadzie i wynosiła 134 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Słoma i trociny użyte w doświadczeniu zawierały śladowe ilości analizowanych WWA. Taki skład substratów użytych do produkcji kompostów zdeterminował zawartość WWA w sporządzonych kompostach surowych (Tab. 2). Największe zawartości poszczególnych WWA uzyskano w kombinacji z osadem ściekowym bez dodatków organicznych. Wyjątek stanowił fluoranten, którego największą zawartość uzyskano w obiektach z dodatkiem obornika. W sumie najniższą zawartość sześciu WWA zanotowano w kombinacjach z 40% dodatkiem słomy i trocin (około 120 $\mu\text{g}/\text{kg}$) natomiast najwyższą w obiekcie z 20% dodatkiem obornika.

Kompostowanie osadów ściekowych trwające 24 tygodnie spowodowało bardzo wyraźne zmiany w koncentracji WWA (Tab. 3). Zmiany te zależały od rodzaju substancji zastosowanych do sporządzenia poszczególnych kompostów.

Suma sześciu oznaczonych WWA znacznie wzrosła we wszystkich badanych obiektach. Gotowy kompost w obiekcie kontrolnym, bez dodatków zawierał w sumie 53% więcej badanych związków niż materiał surowy. W kombinacjach z dodatkiem trocin oraz w kombinacji z udziałem 20% słomy zanotowano większy wzrost zawartości sumy badanych węglowodorów niż w kombinacji kontrolnej. Największy, ponad 150%, wzrost sumy WWA zanotowano w obiekcie z trocinami dodanymi w ilości 40%.

Tabela 2. Zawartość wybranych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w surowych kompostach (w $\mu\text{g}/\text{kg}$)**Table 2.** Content of a few polycyclic aromatic hydrocarbons in raw composts (in $\mu\text{g}/\text{kg}$)

Substrat	Fl	B(a)P	B(b)F	B(k)F	IP	B(ghi)P	Suma
Osad ściekowy	82	24	20	16	25	32	199
Osad ściekowy + 20% trocin	65,6	19,2	16	12,8	20	25,6	159,2
Osad ściekowy + 40% trocin	49,2	14,4	12	9,6	15	19,2	119,4
Osad ściekowy + 20% słomy	66	19,2	16,2	12,8	20	25,6	159,8
Osad ściekowy + 40% słomy	50	14,4	12,4	9,6	15	19,2	120,6
Osad ściekowy + 20% obornika	84,2	20,8	18	14,4	21,8	26,8	186
Osad ściekowy + 40% obornika	86,4	17,6	16	12,8	18,6	21,6	173
Średnia	70,7	19,2	16,3	16,3	20,05	25,2	159,6

Tabela 3. Zawartość wybranych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w wyprodukowanych kompostach (w $\mu\text{g}/\text{kg}$)**Table 3.** Content of a few polycyclic aromatic hydrocarbons in prepared composts (in $\mu\text{g}/\text{kg}$)

Substrat	Fl	B(a)P	B(b)F	B(k)F	IP	B(ghi)P	Suma
Osad ściekowy	80	47	45	43	52	37	304
Osad ściekowy + 20% trocin	37	40	47	44	55	30	253
Osad ściekowy + 40% trocin	52	45	55	50	53	46	301
Osad ściekowy + 20% słomy	55	40	50	52	52	35	284
Osad ściekowy + 40% słomy	40	18	23	20	30	15	146
Osad ściekowy + 20% obornika	49	43	38	45	47	28	250
Osad ściekowy + 40% obornika	46	38	43	46	48	30	251
Średnia	51,1	39,6	44,9	43,1	49	31,6	259,4

Wzrost zawartości sumy sześciu WWA mniejszy aniżeli w kombinacji kontrolnej odnotowano w kompostach z dodatkiem obornika oraz w kompoście z udziałem 40% słomy. W gotowym kompoście ze słomą stwierdzono tylko 21% więcej WWA niż na początku kompostowania. W kompostach z obornikiem w ilości 20 i 40% stwierdzono odpowiednio o 35 i 45% więcej WWA niż w materiale wyjściowym.

Spośród sześciu badanych związków tylko fluoranten okazał się na tyle nietrwały, że jego zawartość zmniejszyła się w czasie kompostowania. Gotowe komposty zawierały średnio o 27% mniej tego składnika niż materiał surowy. Zawartość benzo(ghi)perylenu nieznacznie wzrosła podczas kompostowania, osiągając średnio w gotowych kompostach wartość wyższą o 25% niż w kompostach surowych. Koncentracja pozostałych WWA znacznie się zwiększyła podczas kompostowania. W odniesieniu do benzo(a)pirenu, benzo(b)fluorantenu, benzo(k)fluorantenu i indenopirenu wykazano średnio wzrost zawartości odpowiednio o 106, 175, 164 i 144%.

Występowanie w osadach ściekowych toksycznych zanieczyszczeń organicznych w tym wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych jest faktem powszechnie znanym i szeroko opisywanym w literaturze [5,14,19]. Według Klöpffera [10] ogólna zawartość WWA w osadach ściekowych mieści się w szerokich granicach od 0,1 do około 100 mg·kg⁻¹. Zawartość WWA w osadach ściekowych wykorzystanych do badań mieściła się w tym zakresie.

Pomimo dobrego rozpoznania źródeł i koncentracji WWA w osadach ściekowych dane na temat ich losów podczas kompostowania są bardzo skąpe. Fürhacker i Haberl [7] stwierdzili spadek zawartości WWA podczas kompostowania osadów z dodatkami organicznymi. Rozpatrywanymi przez nich WWA były fluoranten oraz benzo(a)piren, dla których stwierdzono spadek koncentracji podczas kompostowania o 31,5 i 90,6 %. Autorzy nie podali jednak warunków kompostowania, czasu w jakim było ono prowadzone oraz ilości stosowanych dodatków organicznych. Co ważniejsze jednak w pracy nie określono jednoznacznie czy spadek zawartości badanych WWA należy odnieść do osadu ściekowego użytego do badań czy może do jego mieszanin z dodatkami organicznymi, stanowiących materiał surowy przeznaczony do kompostowania. W drugim przypadku spadek zawartości WWA byłby w znacznym stopniu spowodowany rozrzedzeniem ich koncentracji na skutek dodania materiału organicznego o bardzo niskiej zawartości badanych związków. Podobnie Adenuga i inni [1] stwierdzili spadek zawartości WWA podczas inkubacji mieszaniny osadowo-glebowej. Nie określili jednak w swojej pracy stopnia degradacji tych związków.

Civilini [4] poddał kompostowaniu mieszaninę odpadów komunalnych i gleby wprowadzając do niej środek do konserwacji drewna jako kompleksowe źródło zanieczyszczeń organicznych. W doświadczeniu tym badano koncentrację 9 węglowodorów aromatycznych o ilości pierścieni od 2 do 4. W badaniach tych po 15 dniach inkubacji spadek koncentracji poszczególnych WWA wynosił od 80 do 98%. Podobne wyniki uzyskał Joyce [9] badając losy 3 i 4 pierścieniowych węglowodorów aromatycznych w kompostowanych odpadach komunalnych. Badane przez niego związki ulegały niemal całkowitej degradacji podczas pierwszych 30 dni kompostowania.

Przytoczone wyniki badań zagranicznych wydają się być sprzeczne z wynikami przedstawionymi w niniejszej pracy. Jednak należy zwrócić uwagę na fakt, że skąpe dane literaturowe dotyczą niemal wyłącznie WWA 2-4 pierścieniowych, których koncentracja nie była badana w przedstawionych badaniach. Istnieje dobrze udokumentowana zależność pomiędzy ilością pierścieni benzenowych a podatnością WWA na degradację. Węglowodory aromatyczne o 5 i 6 pierścieniach mają w porównaniu do 2-4 pierścieniowych dużo większy współczynnik podziału oktanol/woda oraz wielokrotnie mniejszą rozpuszczalność w wodzie. Te właściwości fizykochemiczne są uważane za najważniejsze czynniki ograniczające trwałość WWA. W tym miejscu należy zauważyć, że w przedstawionych badaniach, jedynym węglowodorem, którego ilość spadła podczas kompostowania był 4-pierścieniowy fluoranten. Według Maliszewskiej-Kordybach [11] właściwości WWA mają ogromny wpływ na ich trwałość w glebie. WWA o małej ilości pierścieni rozkładają się w glebie bardzo szybko co prowadzi do nadmiernego gromadzenia się bardziej szkodliwych WWA o dużej ilości pierścieni.

Niezgodność uzyskanych wyników z danymi literaturowymi staje się jeszcze mniej oczywista w obliczu wyników uzyskanych przez McFarlanda i Qiu [12]. Poddali oni kompostowaniu mieszaninę glebową badając podczas kompostowania zmiany koncentracji 5 pierścieniowego benzo(a)pirenu. Uzyskali oni tak jak inni badacze wysoki spadek zawartości tego związku w kompostowanej masie sięgający 100%. Jednak na podstawie analizy gazów wydostających się z kompostu stwierdzili, że benzo(a)piren nie ulegał mineralizacji ani nie odparowywał z kompostu w postaci niezmienionej. Autorzy stwierdzili, że spadek zawartości badanego związku był pozorny. Wynikał on z tego że 60% benzo(a)pirenu przechodziło do tzw. silnie związanej pozostałości i było niemożliwe do wyekstrahowania. Pozostałe 40% badanego węglowodoru pozostawało w kompostowanej masie w formie pochodnych. Ponadto autorzy stwierdzili, że przechodzenie WWA do silnie związanej pozostałości było dwukrotnie większe w obecności grzybów. Autorzy stwierdzili ostatecznie, że losy benzo(a)pirenu w kompoście pozostają praktycznie nieznanne.

WNIOSKI

1. Przeprowadzone badania wykazały zwiększenie zawartości 5 i 6 pierścieniowych WWA w osadzie ściekowym poddanym kompostowaniu z dodatkami organicznymi.
2. Tylko koncentracja 4 pierścieniowego fluorantenu spadła w badanych kompostach na skutek jego dużej podatności na rozkład. Koncentracja trudniej rozkładalnych węglowodorów pięcio- i sześciopierścieniowych podczas kompostowania wzrosła.
3. Losy WWA podczas kompostowania odpadów organicznych są jeszcze bardzo słabo rozpoznane. Dlatego wydaje się konieczne kontynuowanie badań na ten temat.

PIŚMIENNICTWO

1. **Adenuga A.O., Johnson, Cannon J.N., Wan L.:** Bioremediation of PAH-concentration soil via in-vessel composting. *Water Science and Technology*, 26, 2331-2334, 1992.
2. **Blanchard M., Teil M.J., Ollivon D., Garban B., Chestérikoff C., Chevreuil M.:** Origin and distribution of polyaromatic hydrocarbons and polichlorobiphenyls in urban effluents to wastewater treatment plants of the Paris Area (France). *Water Reserch*, 35, 15, 3679-3687, 2001.
3. **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. *Journal of Chromatography*, 774, 177-192, 1997.
4. **Civilini M.:** Fate of creosote compounds during composting. *Microbiology in Europe*, 2, 16-24, 1994.
5. **Czekala J., Jakubus M.:** Metale ciężkie oraz wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne integralnymi składnikami osadów ściekowych. *Fol. Univ. Agric. Stetin*. 200, *Agricultura* 77, 39-44, 1999.
6. European Union draft directive on sewage sludge, pp. 1-20, Brussels, 27/04/2000.
7. **Fürhacker M., Haberl R.:** Composting of sewage sludge in a rotating vessel. *Water Science and Technology*, 32, 11, 122-125, 1995.
8. **Izdebska-Szymona K., Kopeć-Szlęzak J., Kozłowska E., Drela N., Pańczyk S.:** Cytotoksyczność narządowa wybranych policyklicznych węglowodorów aromatycznych (WWA) u myszy. *Roczniki PZH*, 48, 13-21, 1997.
9. **Joyce J.F., Sato C., Cardenas R., Surampalli R.Y.:** Composting of polycyclic aromatic hydrocarbons in simulated municipal solid waste. *Water Environment Reserch*, 70, 356-361, 1998.
10. **Klöpffer W.:** Environmental Hazard assessment of chemicals and products. Part V. Anthropogenic chemicals in sewage sludge, *Chemosphere*, 33, 6, 1067-1081, 1996.

11. **Maliszewska-Kordybach B.:** Trwałość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w glebie. Instytut Uprawy Nawożenia i Gleboznastwa, Puławy, 1993.
12. **McFarland M.J., Qiu X.J.:** Removal of benzo(a)pyrene in soil composting systems amended with rot fungus *Phanerochate chrysosporium*. *Journal of Hazardous Materials* 42, 61-70, 1995.
13. **Pèrez S., Farrè M., García M.J., Barceló D.:** Occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludge and their contribution to its toxicity in the ToxAlert ® 100 bioassay. *Chemosphere*, 45, 705-712, 2001.
14. **Rogers H.R.:** Sources behaviour and fate of organic contaminants during sewage treatment and in sewage sludge, *The Science of the Total Environment*, 18, 3-26, 1996.
15. **Rosik-Dulewska C.:** Podstawy gospodarki odpadami. Lublin, Wyd. Ekoinżynieria, 1999.
16. Rozporządzenie MOŚZNiL z dnia 11 sierpnia 1999 r. w sprawie warunków jakie muszą być spełnione przy wykorzystaniu osadów ściekowych na cele nieprzemysłowe (*Dziennik Ustaw* nr 72, poz. 813).
17. **Smith S.R.:** *Agricultural Recycling of Sewage Sludge and the Environment*, CAB International, 1996.
18. **Siuta J.:** Kompostowanie i wartości użytkowe kompostu. Kompostowanie i użytkowanie kompostu – materiały I Konferencji Naukowo-Technicznej. Puławy – Warszawa, 16-18.06, 7-20, 1999.
19. **Wild S. R., Jones K.C.:** Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment, A preliminary source inventory and budget, *Environmental Pollution*, 88, 91-108, 1995.

THE INFLUENCE OF ORGANIC ADDITIVES TO SEWAGE SLUDGE ON PAH CONCENTRATION IN MADE KOMPOSTS

Z. Ciećko, M. Harnisz

Department of Environmental Chemistry, University of Warmia and Mazury
Plac Łódzki 4, 10-718 Olsztyn
e-mail: ciecko@uwm.edu.pl

Summary. The aim of the research was to define changes of PAH content in sewage sludge composted with addition of another organic materials. The investigated sewage sludge was composted without additives and with straw, manure and sawdust addition.

During the 24 weeks of composting process, significant increase of six determined PAHs amount in all experimental objects were observed. Among of six indicated compounds, only fluoranten content decreased during composting. The concentration of another fifth- and sixth- cycled hydrocarbons were significantly increased.

Key words: sewage sludge, composting, PAH.