

DIOKSYNY W KOMUNALNYCH OSADACH ŚCIEKOWYCH W ZALEŻNOŚCI OD ETAPU ICH PRZERÓBKII

Czesława Rosik-Dulewska, Sylwia Oleszek-Kudlak, Katarzyna Głowała

Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN w Zabrze

Wstęp

Komunalne osady ściekowe powstają w procesie oczyszczania ścieków komunalnych jako pozostałość o zróżnicowanym składzie i właściwościach fizykochemicznych oraz biologicznych. Osady te są bogate w substancję organiczną, makro- oraz mikroelementy niezbędne do prawidłowego wzrostu roślin, z tego też względu mogą być traktowane jako pełnowartościowy nawóz organiczny. Jednakże, jak wskazują liczne dane w literaturze przedmiotu [MALISZEWSKA-KORDYBACH 1986; SIUTA, WASIAK 1991; OLESZKIEWICZ 1998], komunalne osady ściekowe mogą zawierać szereg zanieczyszczeń zarówno nieorganicznych (metale ciężkie), jak i organicznych (WWA, dioksyny, związki fenolowe oraz pestycydy), co może znacznie ograniczać ich rolnicze wykorzystanie.

Dioksyny (polichlorowane dibenzodioksyny, ang. polychlorinated dibenzoparadioxins – PCDD, polichlorowane dibenzofurany, ang. polychlorinated dibenzofurans – PCDF, polichlorowane bifenyle, ang. polychlorinated biphenyls – PCB) należą do silnie toksycznie działających związków organicznych (działanie mutagenne, teratogenne i kancerogenne), które charakteryzują się dużą stabilnością termiczną, odpornością chemiczną na procesy degradacji biologicznej oraz wykazują tendencje do kumulowania się w tkance tłuszczowej organizmów żywych. Najbardziej toksycznym związkiem z grupy dioksyn jest 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-dioksyna (2,3,7,8-TCDD) [GROCHOWALSKI 2000, 2001; MOLINA i in. 2000].

W wielu krajach Unii Europejskiej oraz w Kanadzie i Stanach Zjednoczonych podjęto, w ciągu ostatnich kilkunastu lat, intensywne badania nad zanieczyszczeniem osadów ściekowych dioksynami i nad zagrożeniem wynikającym z wykorzystywania tego rodzaju odpadów w rolnictwie. Badania przeprowadzone na komunalnych osadach ściekowych w Danii wykazały zawartość PCDD i PCDF na poziomie 10–34 ng I-TEQ·kg⁻¹ s.m. osadu (1996), w Wielkiej Brytanii 19–206 ng I-TEQ·kg⁻¹ s.m. osadu (1995), a w Niemczech 33–45 ng I-TEQ·kg⁻¹ s.m. osadu (1994).

Występowanie dioksyn w osadach ściekowych jest uwarunkowane przede wszystkim rodzajem ścieków dopływających do oczyszczalni. Do kanalizacji związki te trafiają wraz ze ściekami bytowymi i przemysłowymi, ze spływami powierzchniowymi, które przejmują wody opadowe i pyły. Pyły z kolei są nośnikami diok-

syn powstałych w procesach przemysłowych i termicznych. Źródłem dioksyn w ściekach bytowych są głównie odchody ludzkie, w których wykryto dioksyny na poziomie ok. 3,9 pg I-TEQ·g⁻¹ s.m. Badania wykazały także, że dominują kongenery OCDD i 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, które stanowią ok. 12 ng całkowitej masy odchodów [ROZPORZĄDZENIE 1992].

Według EPA osady ściekowe mogą stanowić główne źródło emisji dioksyn do środowiska, dlatego też z dniem 23 grudnia 1999 roku [EPA 1999] zaproponowano nowe regulacje, w których uznano dopuszczalną zawartość dioksyn w osadach ściekowych wykorzystywanych rolniczo na poziomie 300 ppt (0,0003 mg TEQ·kg⁻¹ s.m.). Stężenie to będzie się odnosić do sumy: 7 kongenerów PCDD, 10 kongenerów PCDF i 12 koplanarnych PCB.

Obecnie trwają także przygotowania do zmian w Dyrektywie Osadowej 86/278/EWG z dnia 12 czerwca 1986 roku. Zgodnie z projektem dopuszczalna zawartość PCDD/F miałyby wynosić 100 I-TEQ·kg⁻¹ s.m. osadu, natomiast PCB 4,8 I-TEQ·kg⁻¹ s.m. osadu.

Jak dotychczas tylko w Niemczech uregulowane są przepisy odnośnie zawartości dioksyn [ROZPORZĄDZENIE 1992]. Dopuszczalna zawartość PCDD/F wynosi 100 I-TEQ·kg⁻¹ s.m. osadu

W niniejszej pracy określono stopień kumulacji PCDD, PCDF (z wyszczególnieniem 17 kongenerów) w komunalnym osadzie ściekowym na kolejnych etapach jego przeróbki, tj. w osadzie nadmiernym, po fermentacji i odwodnionym po fermentacji. Uzyskane wartości porównano z danymi dostępnymi w literaturze.

Materiał i metody badań

Osad ściekowy pobrano dwukrotnie w odstępie 2 tygodni z Oczyszczalni Zabrze-Śródmieście w Zabrzu. Jest to oczyszczalnia mechaniczno-biologiczna, w której proces oczyszczania biologicznego prowadzony jest w oparciu o osad czynny wg metody Bardenpho, a przeróbka osadu nadmiernego polega na jego zagęszczaniu, dwustopniowej fermentacji metanowej i odwadnianiu.

Badania analityczne przeprowadzono w akredytowanym laboratorium Politechniki Krakowskiej.

Próbki osadów: nadmiernego, po fermentacji i odwodnionego po fermentacji suszono w temperaturze około 40°C do stałej masy. Naważkę bezwodnej próbki, rozcierano i wprowadzano wzorec wewnętrzne ¹³C-PCDDs/PCDFs. Związki organiczne ekstrahowano toluenem w aparacie Soxhleta przez 24 godziny. Ekstrakt zatężano w wyparce obrotowej do całkowitego usunięcia toluenu, a pozostałość rozpuszczano w mieszaninie dichlorometanu w heksanie i roztwór ponownie zatężano. Otrzymane ekstrakty próbek osadów poddawano oczyszczaniu przez dwukrotne wytrząsanie z kwasem siarkowym i zagęszczano. Oczyszczony ekstrakt wprowadzano na kolumnę silikażelową kwaśno-alkaliczną. Kolumnę przemywano mieszaniną 2% (V/V) dichlorometanu – DCM w heksanie, odbierając I frakcję. Następnie kolumnę przemywano 50% (V/V) DCM w heksanie, odbierając frakcję II (PCDDs/PCDFs). Frakcję II zagęszczano w wyparce obrotowej. Ekstrakt ten wprowadzano do wialki zawierającej odpowiednie objętości heksanu, wzorca strzykawkowego i tertradkanu. Próbkę odparowywano w strumieniu gazu obojęt-

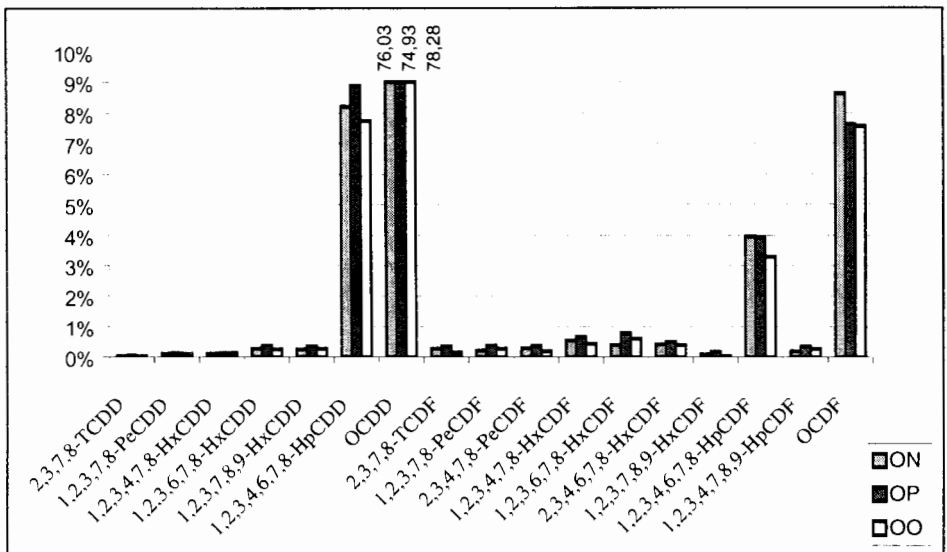
Analizy prowadzono z wykorzystaniem systemu analitycznego typu Finnigan (ThermoQuest) GCQ i GC-MS/MS wyposażonego w chromatograf gazowy CE Trace 2000.

Wyniki i dyskusja

We wszystkich próbkach osadów ściekowych, pobranych z kolejnych etapów przeróbki, wykryto obecność 17 najbardziej toksycznych kongenerów PCDD i PCDF. Stężenia poszczególnych kongenerów PCDD i PCDF zestawiono w tab. 1. Dodatkowo podano sumaryczną wartość poziomu toksyczności (TEQ) analizowanych próbek.

W tabeli 2 zestawiono cząstkowe wartości TEQ odpowiadające poziomowi toksyczności danego kongeneru PCDD i PCDF w próbce osadu.

W próbkach osadów ściekowych, pobranych w dniu 02 X 2001, dominującymi kongenerami były: OCDD (76,0%, 75,0%, 78,3%), pozostałe (w sekwencji malejącej) to: 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD (8,21%, 8,88%, 7,74%), OCDF (8,64%, 7,61%, 7,54%) i 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF (3,95%, 3,93%, 3,28%). Wartości w nawiasach podano kolejno dla próbek osadów: nadmiernego, prefermentowanego, odwodnionego po fermentacji (rys. 1).



PCDD polichlorowane dibenzodiodksyny; polychlorinated dibenzoparadiioxins
 PCDF polichlorowane dibenzofurany; polychlorinated dibenzofurans

Rys. 1. Udział procentowy kongenerów PCDD i PCDF w osadach: nadmiernym (ON), prefermentowanym (OP), odwodnionym po fermentacji (OO), pobranych w dniu 2 X 2001

Fig. 1. Percentage of PCDD and PCDF congeners in excess sludge (ON), after digestion (OP) and in dewatered sludge (OO), sampled 2 X 2001

Tabela 1; Table 1

Wartości stężeń poszczególnych kongenerów PCDDs i PCDFs w próbkach osadów ściekowych z oczyszczalni w Zabrze, pobranych 2 X 2001 i 16 X 2001

Concentration of particular PCDDs i PCDFs congeners in sewage sludge from the treatment plant in Zabrze, sampled 2 X 2001 and 16 X 2001

Lp. No.	Kongener Congener	Osad nadmierny m_i^* (ng·kg ⁻¹) Excess sludge m_i^* (ng·kg ⁻¹)			Osad przefermentowany m_i (ng·kg ⁻¹) Digested sludge m_i (ng·kg ⁻¹)			Osad odwodniony po fermentacji m_i (ng·kg ⁻¹) Dewatered sludge m_i (ng·kg ⁻¹)		
		2 X 2001	16 X 2001	wartość średnia average value	2 X 2001	16 X 2001	wartość średnia average value	2 X 2001	16 X 2001	wartość średnia average value
1.	2,3,7,8-TCDD	0,6	0,6	0,6	0,8	0,6	0,7	0,5	0,6	0,55
2.	1,2,3,7,8-PeCDD	2,1	1,7	1,9	2,2	2,4	2,3	2,4	2,2	2,3
3.	1,2,3,4,7,8-HxCDD	2,2	1,8	2,0	2,1	2,7	2,4	3,0	2,1	2,55
4.	1,2,3,6,7,8-HxCDD	6,0	5,4	5,7	6,2	6,8	6,5	6,3	6,8	6,55
5.	1,2,3,7,8,9-HxCDD	5,4	3,3	4,35	5,8	6,0	5,9	6,8	6,6	6,7
6.	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	178,8	126,6	152,7	145,7	176,7	161,2	192,4	199,0	195,7
7.	OCDD	1656	1026,0	1341	1230,0	1750,5	1490,25	1945,5	1775,9	1860,7
8.	2,3,7,8-TCDF	5,8	3,3	4,55	6,0	4,2	5,1	3,8	5,9	4,85
9.	1,2,3,7,8-PeCDF	4,6	2,9	3,75	6,3	6,5	6,4	6,7	6,8	6,75
10.	2,3,4,7,8-PeCDF	6,5	3,7	5,1	6,4	4,0	5,2	4,9	7,4	6,15
11.	1,2,3,4,7,8-HxCDF	12,0	7,7	9,85	10,6	10,9	10,75	11,1	12,7	11,9
12.	1,2,3,6,7,8-HxCDF	8,8	5,8	7,3	13,0	14,2	13,6	15,3	15,5	15,4
13.	2,3,4,6,7,8-HxCDF	9,2	4,9	7,05	8,3	9,7	9,0	9,9	11,6	10,75
14.	1,2,3,7,8,9-HxCDF	1,7	1,4	1,55	2,9	2,7	2,8	0,7	17,3	9,0
15.	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	86,0	49,7	67,85	64,5	78,8	71,65	81,5	87,1	84,3
16.	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	4,3	2,8	3,55	5,8	6,2	6,0	7,0	8,0	7,5
17.	OCDF	188,1	111,5	149,8	125,0	181,1	153,05	187,5	183,2	185,35
Sumarycznie w ng I-TEQ·kg ⁻¹ osadu; In total per kg sludge in ng I-TEQ		14,705	9,656	12,180	14,426	14,366	14,396	15,159	18,534	16,840

* m_i – masa i-tego kongeneru; mass of i-congener, TEQ – poziom toksyczności; toxic equivalency

Wartości cząstkowe TEQ poszczególnych kongenerów PCDDs i PCDFs w próbkach osadów ściekowych z oczyszczalni w Zabrze, pobranych 2 X 2001 i 16 X 2001

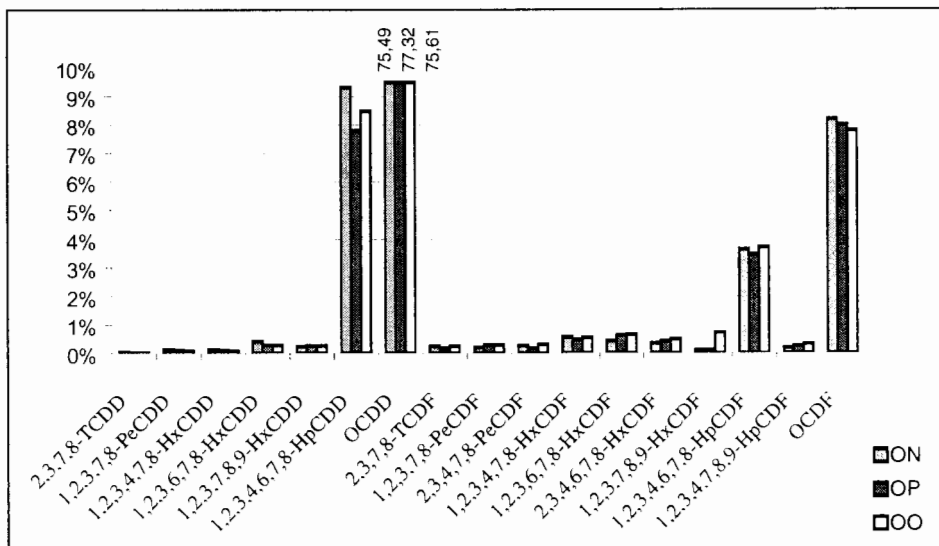
Elementary contents of TEQ of congeners of PCDDs and PCDFs in sewage sludge from treatment plant in Zabrze, collected 2 X 2001 i 16 X 2001

Lp. No.	Kongener Congener	Współczynnik TEF _i ; TEF coefficient	Osad odwodniony m _i ; TEF _i * (ng·kg ⁻¹); Dewatered sludge m _i ; TEF _i * (ng·kg ⁻¹)		Osad przefermentowany m _i ; TEF _i * (ng·kg ⁻¹); Digested sludge m _i ; TEF _i * (ng·kg ⁻¹)		Osad nadmierny po fermentacji m _i ; TEF _i (ng·kg ⁻¹); Dewatered sludge m _i ; TEF _i * (ng·kg ⁻¹)	
			2 X 2001	16 X 2001	2 X 2001	16 X 2001	2 X 2001	16 X 2001
1.	2,3,7,8-TCDD	1	0,547	0,632	0,776	0,584	0,559	0,552
2.	1,2,3,7,8-PeCDD	0,5	1,178	1,088	1,114	1,181	1,027	0,852
3.	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1	0,303	0,214	0,215	0,269	0,220	0,177
4.	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1	0,632	0,684	0,618	0,676	0,600	0,543
5.	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1	0,682	0,663	0,577	0,602	0,543	0,331
6.	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01	1,924	1,990	1,457	1,767	1,788	1,266
7.	OCDD	0,001	1,945	1,776	1,230	1,750	1,656	1,026
8.	2,3,7,8-TCDF	0,1	0,379	0,593	0,597	0,418	0,583	0,327
9.	1,2,3,7,8-PeCDF	0,05	0,334	0,338	0,314	0,324	0,229	0,145
10.	2,3,4,7,8-PeCDF	0,5	2,452	3,724	3,213	2,012	3,231	1,825
11.	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1	1,112	1,265	1,062	1,094	1,202	0,766
12.	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1	1,533	1,546	1,299	1,418	0,882	0,581
13.	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1	0,992	1,158	0,832	0,970	0,921	0,489
14.	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1	0,074	1,729	0,294	0,270	0,173	0,139
15.	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01	0,815	0,871	0,645	0,788	0,860	0,497
16.	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01	0,070	0,080	0,058	0,062	0,043	0,028
17.	OCDF	0,001	0,187	0,183	0,125	0,181	0,188	0,112
Sumarycznie w ng I-TEQ·kg ⁻¹ osadu In total per kg sludge in ng I-TEQ			15,159	18,534	14,426	14,366	14,705	9,656

*TEF_i współczynnik równoważny toksyczności dla i-tego kongeneru PCDD/F, w odniesieniu do kongeneru 2,3,7,8-TCDD; toxicity equivalent factor for the i-congener PCDD/F in relation to 2,3,7,8-TCDD congener

W próbkach osadów ściekowych: nadmiernym, przefermentowanym i odwodnionym, pobranych w dniu 16 X 2001, dominowały kolejno kongenery: OCDD (75,5%, 77,3%, 75,6%), 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD (9,31%, 7,80%, 8,47%), OCDF (8,20%, 8,0%, 7,80%), 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF (3,65%, 3,48%, 3,71%), rysunek 2.

Wszystkie niżej chlorowane kongenery (tetra-, penta-, hekso-CDD/CDF) występowały na poziomie śladowym, w zakresie stężeń od 0,03% dla tetra-CDD/F do 0,66% dla hekso-CDD/F. W próbkach osadów pobranych w dwóch różnych terminach, wartości stężeń kongenerów tetra-, penta-, hekso-CDD/CDF były zbliżone.



PCDD polichlorowane dibenzodioxyny; polychlorinated dibenzoparadioxins
PCDF polichlorowane dibenzofurany; polychlorinated dibenzofurans

Rys. 2. Udział procentowy kongenerów PCDD i PCDF w osadach: nadmiernym (ON), przefermentowanym (OP), odwodnionym po fermentacji (OO), pobranych w dniu 16 X 2001

Fig. 2. Percentage of PCDD and PCDF congeners in excess sludge (ON), after digestion (OP) and in dewatered sludge (OO), sampled 16 X 2001

Sumaryczne wartości poziomu toksyczności (ang. toxic equivalency) TEQ, dwukrotnie pobranych próbek osadów, wynoszą kolejno: osad nadmierny: 14,705 i 9,656 ng I-TEQ·kg⁻¹ s.m., osad przefermentowany: 14,426 i 14,366 ng I-TEQ·kg⁻¹ s.m., osad odwodniony po fermentacji: 15,159 i 18,534 ng I-TEQ·kg⁻¹ s.m. (tab. 1). Najwyższą średnią wartość poziomu toksyczności próbki – TEQ – oszacowano w próbkach osadu odwodnionego po fermentacji (16,840 ng I-TEQ·kg⁻¹ s.m.).

Wartości cząstkowe TEQ, wyrażone w postaci iloczynu masowej zawartości (m_i) i-tego kongeneru w próbce i współczynnika równoważnego toksyczności (ang. toxic equivalency factor) – TEF_i dla i-tego kongeneru PCDD i PCDF. Kon-

genery o niższej liczbie atomów chloru: tetra-, penta-CDD/CDF charakteryzują się wysokim współczynnikiem toksyczności równoważnej TEF i pomimo, że występują w próbkach osadów na poziomie śladowym, mają duży wpływ na sumaryczną wartość poziomu TEQ (tab. 2).

Tabela 3; Table 3

Zestawienie porównawcze stężeń kongenerów PCDD/PCDF oznaczonych w osadzie ściekowym ($\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m. osadu), uzyskane z danych literaturowych

Comparison of PCDD/PCDF congener concentration determined in sewage sludge ($\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$ DM sludge), available in literature

Kongener Congener	USA (Mil- wau- kee) 1982 ¹⁾	Wielka Brytania UK 1995 ²⁾	USA (Missi- ssippi) 1995 ³⁾	Niemcy Germany 1998 ⁴⁾	Hiszpania Spain 2000 ⁵⁾	Wielka Brytania UK 2001 ⁶⁾	Polska (Zabrze) wartości śred- nie; Poland (Zabrze) mean values 2001
2,3,7,8-TCDF	-	22	1,1	6,8	4,17	10	4,83
Σ TCDFs	-	-	-	-	74,0	95	-
2,3,7,8-TCDD	16	1	0,1	0,4	0,8	2	0,61
Σ TCDDs	222,4	-	-	-	164	48	-
1,2,3,7,8-PeCDF	-	12	-	-	3,72	6	5,63
2,3,4,7,8-PeCDF	-	28	2,2	9,3	4,94	6	-
Σ PeCDFs	-	-	-	-	72,0	77	-
1,2,3,7,8-PeCDD	-	3,6	9,1	3,4	5,62	6	2,16
Σ PeCDDs	-	-	-	-	5640	109	-
1,2,3,4,7,8-HxCDF	-	31	-	-	6,29	10	10,83
1,2,3,6,7,8-HxCDF	-	37	-	20,8	5,75	6	12,1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	-	-	-	31,4	< 0,50	3	4,45
2,3,4,6,7,8-HxCDF	-	34	-	14,5	8,34	8	8,93
Σ HxCDFs	-	-	-	-	81,3	137	-
1,2,3,4,7,8-HxCDD	15	4,3	-	23,8	6,38	3-6	2,31
1,2,3,6,7,8-HxCDD	200	16	-	272	119	8-37	6,25
1,2,3,7,8,9-HxCDD	-	5,8	-	40,5	32,6	3-19	5,65
Σ HxCDDs	1428	-	170	-	630	170-414	-
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	-	220	-	693	53,5	130-190	74,6
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	-	8	-	79,7	5,65	7-11	5,68
Σ HpCDFs	-	-	-	-	141	300-575	-
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	3600	520	-	11685	2813	460-1500	169,8
Σ HpCDDs	7600	-	1300	-	4490	960-3010	-
OCDF	-	1470	180	-	165	350-770	162,7
OCDD	60000	6500	4400	-	14700	11000-22300	1564

- nie oznaczono; not determined

¹⁾ Lamparski L.L. et al. 1984. Chemosphere 13: 361-365

²⁾ Sewart A. et al. 1995. Chemosphere 30: 51-67

³⁾ Rappe C. et al. 1998. Chemosphere 36: 315-328

⁴⁾ Klimm C. et al. 1998. Chemosphere 37: 2003-2011

⁵⁾ Molina L. et al. 2000. Chemosphere 40: 1173-1178

⁶⁾ Stevens J. L. 2001. Chemosphere 45: 1139-1150

Dla porównania w tabeli 3 zestawiono wartości stężeń poszczególnych kongenerów PCDD i PCDF w osadach ściekowych, jakie uzyskano w badaniach prowadzonych w Europie i Stanach Zjednoczonych oraz wartości stężeń poszczególnych kongenerów, jakie uzyskano w niniejszej pracy.

Wszystkie wartości dioksyn, zamieszczone w tabeli 3, oznaczono w próbkach osadów ściekowych wytworzonych w oczyszczalniach ścieków, do których dopływają głównie ścieki gospodarczo-bytowe z niewielkim udziałem procentowym ścieków przemysłowych (do 5%).

Zawartości dioksyn w próbkach polskich osadów ściekowych są porównywalne do zawartości dioksyn oznaczonych w europejskich i amerykańskich próbkach osadów.

We wszystkich przebadanych próbkach osadu ściekowego dominują kongenery okta- i hepta-CDD/F. Kongenery tetra-, penta-, heksa-CDD/CDF występują w stężeniach śladowych.

Wnioski

1. Uzyskane wyniki analiz na zawartość dioksyn w próbkach osadów ściekowych stanowią w Polsce jedne z pierwszych danych w tym zakresie badań.
2. Całkowity poziom toksyczności TEQ próbek osadów ściekowych mieści się w granicach dopuszczalnego stężenia dioksyn w osadzie ściekowym przeznaczonym do celów rolniczych, określonych w niemieckim rozporządzeniu AbfKlarV (1992).
3. We wszystkich próbkach osadów ściekowych, pobranych z kolejnych etapów ich przeróbki na oczyszczalni w Zabrze, dominują głównie kongenery okta- i hepta-CDD/CDF. Kongenery tetra-, penta-, heksa-CDD/CDF występują na poziomie śladowym.
4. Zmiany w wartościach stężenia PCDD/F, w próbkach pobranych z kolejnych procesów przeróbki osadów, nie są znaczące.
5. Uzyskane sumaryczne wartości średnie TEQ dla osadów: nadmiernego i przefermentowanego nieodwodnionego wskazują na minimalny wzrost poziomu toksyczności osadów po procesie fermentacji. Najwyższy poziom toksyczności oszacowano w próbkach osadu odwodnionego po fermentacji (wartość średnia wynosi 16,840 ng I-TEQ·kg⁻¹ s.m.).
6. Zawartości poszczególnych kongenerów PCDD/F w osadach pobranych w zabrzańskiej oczyszczalni ścieków są porównywalne do stężeń kongenerów oznaczonych w próbkach osadów ściekowych, pobranych z oczyszczalni ścieków europejskich i amerykańskich. Wciąż jednak brakuje szczegółowych danych o źródłach pochodzenia dioksyn w osadach ściekowych, stopniu skażenia osadów dioksynami jak i danych, które pozwoliłyby oszacować wpływ procesów przeróbki osadów na oczyszczalni na zmianę w zawartości dioksyn.

Literatura

EPA 1999. PART-503. 08/04/99. *Standards for the use or disposal of sewage sludge as amended.*

GROCHOWALSKI A. 2000. *Badania nad oznaczaniem polichlorowanych dibenzodioskyn, dibenzofuranów i bifenyli.* Seria Inżynieria i Technologia Chemiczna. Monografia 272, Kraków: 120 ss.

GROCHOWALSKI A. 2001. *Dioksyiny.* Cz. I. *Szkodliwe działanie, źródła powstawania.* Analityka 1: 13–17.

MALISZEWSKA-KORDYBACH M. 1986. *Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne w środowisku przyrodniczym.* PWN, Warszawa. *Wiadomości Ekologiczne* XXXII(1): 47–63.

MOLINA L., DIAZ-FERRERO J., COLL M., MARTI R., BROTO-PUIG F., COMELLAS L., RODRIGUEZ-LARENA M. 2000. *Study of evolution of PCDD/F in sewage sludges-amended soil for land restoration purposes.* *Chemosphere* 40: 1173–1178.

OLESKIEWICZ J. 1998. *Gospodarka osadami ściekowymi,* w: *Poradnik decydenta.* Kraków: 284 ss.

ROZPORZĄDZENIE 1992. *Rozporządzenie: o rolniczym wykorzystaniu osadów.* AbfKlarV, z 15 IV 1992 (zmienione Rozporządzeniem z dnia 6 III 1997 roku).

SIUTA J., WASIAK G. 1991. *Zasady gospodarki odpadami bytowymi w środowisku przyrodniczym.* Instytut Ochrony Środowiska, Warszawa: 88 ss.

Słowa kluczowe: dioksyiny, komunalne osady ściekowe, przeróbka osadów ściekowych

Streszczenie

Do grupy toksycznych związków organicznych obecnych w komunalnych osadach ściekowych należą dioksyiny. W niniejszej pracy określono stopień kumulacji dioksyn: PCDD i PCDF (z wyszczególnieniem 17 kongenerów) w komunalnym osadzie ściekowym na kolejnych etapach jego przeróbki, tj. w osadzie nadmiernym, po fermentacji i odwodnionym po fermentacji. Uzyskane wartości porównano z danymi dostępnymi w literaturze.

We wszystkich próbkach osadów ściekowych dominującym kongenerem był OCDD (od 75,0% do 78,3% sumarycznej zawartości). Następnie w sekwencji malejącej: 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, OCDF i 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF (udział każdego z nich nie przekraczał 10% sumarycznej zawartości).

Średnia wartość poziomu toksyczności próbki – TEQ wynosiła od 12,18 ng I-TEQ·kg⁻¹ s.m. dla osadu nadmiernego do 16,84 ng I-TEQ·kg⁻¹ s.m. dla osadu przefermentowanego odwodnionego.

DIOXINS IN MUNICIPAL SEWAGE SLUDGE DEPENDING ON THE STAGE OF THEIR TREATMENT

Czesława Rosik-Dulewska, Sylwia Oleszek-Kudlak, Katarzyna Głowała
Institute of Environmental Engineering, Polish Academy of Sciences, Zabrze

Key words: dioxins, municipal sewage sludge, sewage sludge treatment

Summary

Dioxins are the toxic organic compounds existing in municipal sewage sludge. In presented work the concentration of dioxins: PCDD and PCDF (17 congeners) in municipal sewage sludge at particular treatment stages i.e. in excess sludge, after digestion and in dewatered sludge, were investigated. Determined contents were compared with the data available in literature.

OCDD was a dominated congener (from 75.0 to 78.3% of total content) in all samples of sewage sludge. Next, there were in decreasing sequence: 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, OCDF and 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF (the content of each was below 10% of total content).

Average toxic equivalent ranged from 12.18 ng I-TEQ·kg⁻¹ DM in excess sludge to 16.84 ng I-TEQ·kg⁻¹ DM in dewatered sludge.

Prof. dr hab. inż. Czesława **Rosik-Dulewska**
Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN
ul. M. Curie-Skłodowskiej 34
41-819 ZABRZE
e-mail: dulewska@ipis.zabrze.pl