



Porównanie biotycznych i abiotycznych zmian WWA w glebie nawożonej osadami ściekowymi¹

*Maria Włodarczyk-Makula
Politechnika Częstochowska*

1. Wstęp

W bogatej literaturze dotyczącej obecności WWA w środowisku znajdują się także pozycje potwierdzające występowanie tych związków w glebach i osadach ściekowych. Zawartość WWA w glebach zależy od rodzaju gleby (piaszczyste, gliniaste), miejsca jej występowania (tereny narażone na zanieczyszczenia antropogenne, nie narażone, leśne,) oraz sposobu użytkowania [1÷3]. Stopień zanieczyszczenia osadów ściekowych jest ściśle związany z obciążeniem ścieków poliaromatami. Zależy więc od rodzaju ścieków (różne odpływy przemysłowe, bytowe, opadowe) oraz od stopnia zmineralizowania materii organicznej [4÷6]. Wraz przystąpieniem naszego kraju do Unii Europejskiej wzrastają wymagania odnośnie przeróbki i zagospodarowania osadów ściekowych. Po 2012 r. nie będą mogły być składowane osady zawierające ponad 5% materii organicznej [7]. Pewnym rozwiązaniem problemu zagospodarowania osadów jest wykorzystanie przyrodnicze, w tym także w rolnictwie. Wobec obecnie obowiązujących przepisów prawnych, zastosowanie osadów do nawożenia gleb niesie ze sobą konieczność monitorowania osadów i gleby na zawartość siedmiu wybranych metali ciężkich oraz organi-

¹ Badania wykonano w ramach projektu badawczego 3 T09C-033-19

zmów patogennych [8]. Należy jednak zwrócić uwagę na obecność w osadach ściekowych mikrozanieczyszczeń organicznych. Niektóre z nich znalazły się w propozycji nowelizacji dyrektywy osadowej. 86/278/EWG. Planowane jest wprowadzenie obowiązku kontroli w osadach przeznaczonych do rolnictwa takich ksenobiotyków jak WWA, chlorowcopochodne organiczne (PCB, AOX, PCDD, PCDF) oraz LAS i DEHP [7]. W odniesieniu do WWA wymienia się jedynie 11 związków, podczas gdy Amerykańska Agencja Ochrony Środowiska podaje 16 węglowodorów, które powinny być oznaczane w środowisku [9]. Problem jest o tyle istotny, że niektóre WWA zaliczane są do rakotwórczych, mutagennych i teratogennych [10÷11]. Wśród szesnastu węglowodorów wskazanych przez EPA, osiem wykazuje działanie rakotwórcze. Należy jednak podkreślić, że inne węglowodory, co do których nie potwierdzono działania toksycznego mogą w środowisku wchodzić w reakcje z innymi związkami tworząc pochodne często bardziej toksyczne [12]. WWA chociaż uważane za trwałe, w pewnych warunkach ulegają biodegradacji oraz przemianom bez udziału mikroorganizmów [12÷14]. Do przemian abiotycznych należy: ulatnianie, fotodegradacja, sorpcja, wymywanie, chemiczne utlenianie oraz reakcje przyłączania i podstawiania. Niektóre z nich prowadzą do rozkładu WWA, a podczas np. ulatniania czy wymywania migrują jedynie do innego środowiska pozostając w stanie niezmienionym. Wobec tego ważne jest rozpoznanie przemian WWA jakim podlegają w środowisku. Celem badań było przeanalizowanie i porównanie zmian stężeń WWA, będących wynikiem abiotycznych i biologicznych procesów, w glebie z dodatkiem osadów ściekowych,

2. Metodyka badań

2.1. Materiały

Badania przeprowadzono z wykorzystaniem gleby pochodzącej z rejonu częstochowskiego. Glebę wstępnie scharakteryzowano, wykonując następujące oznaczenia: składu granulometrycznego, zawartości próchnicy, odczynu i wilgotności. Na podstawie kwasowości hydrolytycznej i sumy kationów zasadowych wyznaczono pojemność sorpcyjną. Wartości tych wskaźników określono zgodnie z przyjętą procedurą analityczną [15]. Określono także ogólną zawartość bakterii, promieniowców i grzybów.

Osady ściekowe pobrano jako próbki jednorazowe z małej oczyszczalni ścieków. Proces biologicznego oczyszczania ścieków jest tam realizowany w reaktorze biologicznym z wydzielonymi strefami: beztlenową, anoksydacyjną i tlenową. Proces przeróbki osadu obejmuje tlenową stabilizację i odwadnianie z dodatkiem polielektrolitu. Pobrano osady ustabilizowane i odwodnione. Osady wstępnie scharakteryzowano poprzez oznaczenie wilgotności, zawartości substancji organicznych oraz odczynu i zasadowości (w wyciągu wodnym). Oznaczenia wykonano z godnie z metodyką podawaną przez Hermanowicza [16].

2.2. Przebieg badań

Badania przeprowadzono w warunkach laboratoryjnych. Po wydzieleniu z gleby i osadów próbek reprezentatywnych (przez kwartowanie) oznaczono w nich zawartość początkową WWA. Uwzględniając zawartość suchej masy w glebie i osadach materiały te zostały zmieszane w proporcji 30:1. Z otrzymanej mieszaniny wydzielono 24 próbek i wzbogacono je mieszaniną standardową zawierającą 16 WWA (Accu Standard Inc. USA – PAH Mix) w mieszaninie benzenu i dichlorometanu (v/v 1:1). Stężenie poszczególnych związków w mieszaninie wzorcowej wynosiło 2000 ng/L. Do dwunastu wprowadzono azydek sodu w celu dezaktywacji mikroorganizmów. Wszystkie próbki przechowywano w warunkach laboratoryjnych w temperaturze 20°C przez okres 4 tygodni. Oznaczenia WWA wykonano na początku doświadczenia, trzykrotnie w czasie trwania w odstępach 7 dniowych oraz po jego zakończeniu, każdorazowo w dwóch powtórzeniach.

2.3. Metodyka analityczna

Analiza WWA obejmowała etap przygotowania próbek oraz chromatograficzne oznaczanie ilościowe. Wyodrębnienie matrycy organicznej z gleby, osadów i mieszaniny gleby z osadami polegało na ekstrakcji w układzie ciało stałe-ciecz. Dla gleby oraz mieszaniny gleby z osadami do ekstrakcji używano eteru naftowego. Natomiast ekstrakcję substancji organicznych z osadów prowadzono z wykorzystaniem dichlorometanu i cykloheksanu (v/v 1:5). Używano rozpuszczalników przeznaczonych do analiz chromatograficznych. Proces prowadzono metodą sonifikacji w płuczce ultradźwiękowej przez 20 minut. Następnie rozdzielano rozpuszczalniki od próbek poprzez odwirowanie w wirówce

laboratoryjnej. Otrzymane ekstrakty zatężano do objętości około 3 mL w strumieniu azotu. Z ekstraktów wydzielano WWA podczas ekstrakcji do fazy stałej w warunkach próżniowych (SPE). Kolumnienki SPE były wypełnione warstwą cyjano- oraz żelem krzemionkowym. Eluentem była mieszanina acetonitrylu i toluenu (v/v 4:1). Przypadku próbek osadu, ekstrakty oczyszczano na żelu krzemionkowym także pod próżnią. Ekstrakty zatężano ponownie w strumieniu azotu do objętości 1 mL i kierowano do analizy chromatograficznej. Analiza ilościowa WWA była wykonywana przy użyciu zestawu obejmującego chromatograf gazowy wraz ze spektrometrem masowym (GC8000/MS800 Fisons). Parametry pracy zestawu chromatograficznego były następujące: gazem nośnym był hel (70kPa), program temperaturowy od 40°C do 120°C (40°C/min) do 280°C (5°C/min) i do 280°C przez 20 min. temperatura interface – 280°C. Zastosowano kolumnę DB-5 (30m; 0,25 mm; 0,25 µm) i system integracji – MassLab. Objętość nastrzyku wynosiła 1 µL, (on column injector). Ekstrakty wprowadzano do prekolumny o długości 1,5 m. Identyfikowano i oznaczano ilościowo 16 węglowodorów, które wymieniane są przez EPA na liście związków organicznych jakie powinny być analizowane w próbkach środowiskowych. Dziesięć spośród nich jest wyróżnionych w propozycji zmiany Dyrektywy Osadowej Unii Europejskiej dotyczącej organicznych mikrozanieczyszczeń w osadach przeznaczonych do wykorzystania w rolnictwie. Granica detekcji dla poszczególnych związków wynosiła: naftalen – 0,14, acenaftylen – 0,31, acenaften – 0,43, fluoren – 0,46, fenantren – 0,59, antracen – 0,54, fluoranten – 0,30, piren – 0,22, benzo(a)antracen – 0,28, chryzen – 0,28, benzo(b)fluoranten – 0,28, benzo(k)fluoranten – 0,27, benzo(a)piren – 0,21, indeno(1,2,3,c,d)piren – 0,24, dibenzo(a,h)antracen – 0,22, benzo(g,h,i)perylene – 0,20 (µg/L). W celu weryfikacji przyjętej metodyki przygotowania próbek i oznaczania ilościowego określono odzyski poszczególnych WWA korzystając z w/w wzorcowej mieszaniny. Do oceny statystycznej wyników zastosowano test *Student-a*. Wartość teoretyczną przyjęto z tablic dla stopni swobody (n-2) i poziomu ufności 95% [17].

3. Wyniki badań i dyskusja

3.1 Badania wstępne gleby i osadów

Na podstawie wyników otrzymanych podczas analizy granulometrycznej badaną glebę można zakwalifikować do gliniastych. Była to gleba o zawartości próchnicy 5,5%, słabo kwaśna o niskiej zdolności sorpcyjnej. Odczyn pH_{KCl} był na poziomie 5,0, natomiast w wodzie wynosił 5,6. Zawartość kationów zasadowych była duża i sięgała 20 me/100 g gleby, a kwasowość hydrolityczna wynosiła 9,0% [15]. W 100 g suchej masy, ogólna ilość kolonii bakterii była na poziomie $6,4 \cdot 10^5$, $16 \cdot 10^5$ promieniowców oraz $29 \cdot 10^3$ grzybów. Wilgotność gleby wynosiła średnio 48%.

Uwodnienie osadów ściekowych było na poziomie 80%, a zawartość suchej masy organicznej wynosiła 48 g/L. Kwasowość i zasadowość cieczy nadosadowej były małe odpowiednio 0,9 i 3,6 mval/L, a odczyn był na poziomie 7,5. Na podstawie oznaczonych wskaźników można stwierdzić, że proces stabilizacji tlenowej w oczyszczalni był prawidłowo prowadzony i osady były dobrze ustabilizowane [18].

3.2 Odzysk WWA z badanych materiałów

Średni odzysk standardowej mieszaniny wprowadzonej do kontrolnej próbki gleby w celu weryfikacji metodyki analitycznej wynosił 87%. Dla poszczególnych węglowodorów wartości te wahały się od 47% dla naftalenu do 102% dla benzofluorantenów. Dla osadów ściekowych odzysk WWA średnio dla sumy 16 związków wynosił 78%. Również i w przypadku osadów najniższe wartości odnotowano dla lotnych związków 2- i 3-pierścieniowych, natomiast największe dla 5-pierścieniowych. Wartości odzysku pozostawały w granicach publikowanych przez innych autorów, którzy wyznaczyli je dla matryc środowiskowych o dużym stopniu zanieczyszczenia substancjami organicznymi [19, 20].

3.3 WWA w glebie i osadach

W pobranej glebie oraz w osadach pobranych z oczyszczalni określono zawartość WWA. Wyniki tych oznaczeń zamieszczono w tabeli 1. Na podstawie klasyfikacji gleb podanej przez Państwowy Inspektorat Ochrony Środowiska, badaną glebę można zaliczyć do „niezanieczyszczonych o podwyższonej zawartości WWA” [21].

Tabela 1. Zawartość WWA w glebie i osadach ściekowych
Table 1. Content of PAHs in soil and in sewage sludge samples

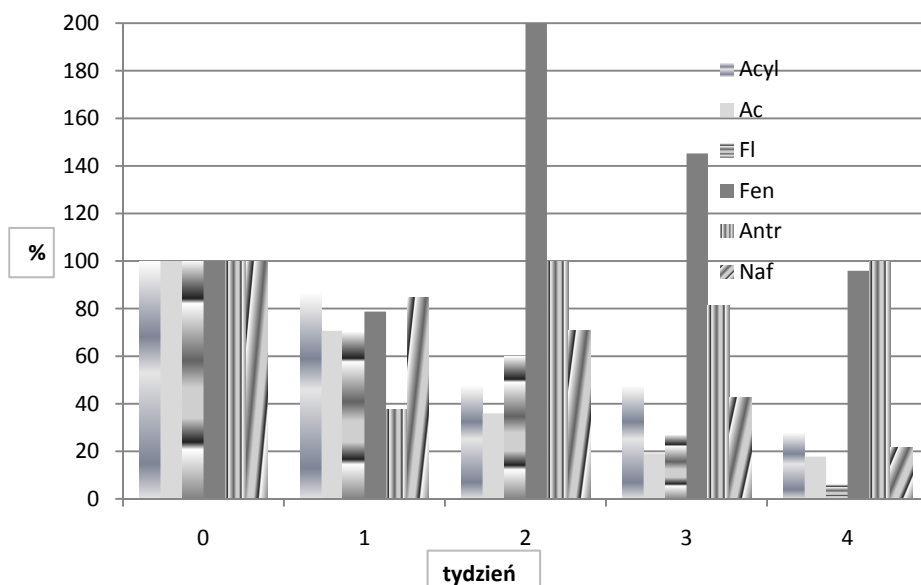
WWA PAHs	Gleba, µg/kg.s.m Soil			Osady ściekowe, µg/kg.s.m Sewage sludge		
	Próbka 1 Sample 1	Próbka 2 Sample 2	Wartość średnia Average value	Próbka 1 Sample 1	Próbka 2 Sample 2	Wartość średnia Average value
Naftalen	2,2	5,6	3,9	512	554	533
Acenaftylen	20,7	19,1	19,9	466	569	518
Acenaften	2,3	1,7	2,0	11	13	12
Fluoren	19,9	5,7	12,8	57	71	64
Fenantren	6,6	7,4	7,0	33	45	39
Antracen	7,4	7,0	7,2	33	25	29
Fluoranten	22,2	17,0	19,6	57	67	62
Piren	12,7	12,1	12,3	48	61	55
Benzo(a)antracen	8,5	11,1	9,8	15	17	16
Chryzen	47,8	44,4	46,1	101	124	113
Benzo(b)fluoranten	18,0	13,4	15,7	24	38	31
Benzo(k)fluoranten	12,9	13,3	13,1	54	59	57
Benzo(a)piren	15,0	9,4	12,2	36	43	40
Dibenzo(ah)antracen	13,8	12,8	13,3	59	93	76
Benzo(ghi)perylen	13,3	13,9	13,6	42	92	67
Indeno(123cd)piren	11,3	8,5	9,9	36	41	39
Suma WWA	234,6	202,4	218,5	1584	1912	1751

Zawartość WWA w osadach była porównywalna z oznaczanymi we wcześniejszych badaniach oraz publikowanych przez innych autorów [4, 5, 21]. Sumaryczna ilość 16 WWA nie przekraczała 2000 $\mu\text{g}/\text{kg.s.m}$. W proponowanej zmianie Dyrektywy osadowej suma 11 węglowodorów nie powinna przekraczać 6000 $\mu\text{g}/\text{kg.s.m}$ [7]. Ze względu na to, że nie oznaczono benzo(j)fluorantenu, który znalazł się na tej liście, nie można jednoznacznie stwierdzić, czy osady można byłoby przeznaczyć dla rolnictwa.

3.3. Zmiany WWA w mieszaninie gleby z osadami

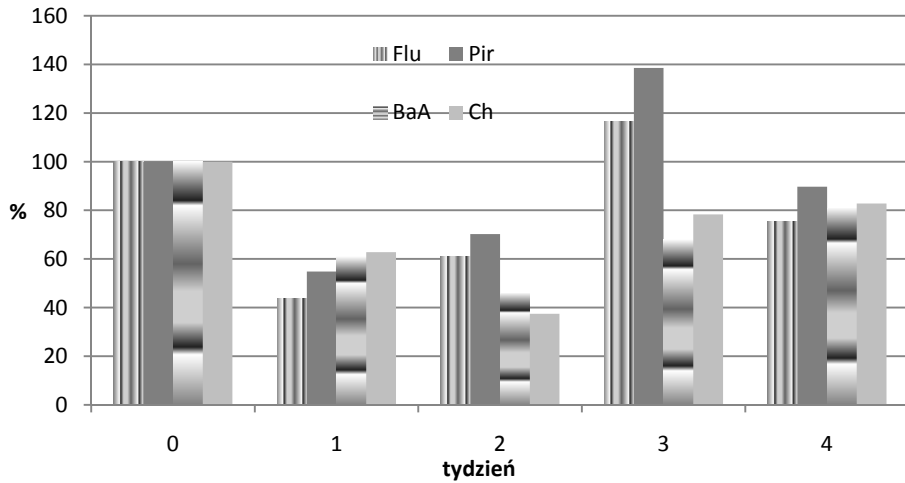
Zmiany stężenia WWA w osadach biotycznych pogrupowanych według ilości pierścieni w cząsteczce przedstawiono na rysunkach 1÷4. Po 1 tygodniu inkubacji gleby zasilonej osadami ściekowymi sumaryczne stężenie WWA było średnio o 43% mniejsze niż początkowe. Jednak ubytki poszczególnych węglowodorów były zróżnicowane. Zaobserwowano znaczny ubytek antracenu i fluorantenu (odpowiednio 63% i 57%). Po 2 tygodniach przechowywania mieszaniny odnotowano powolne obniżenie stężenia badanych węglowodorów, z wyjątkiem fenantrenu. Oznaczone stężenie tego związku było 2 krotnie większe od początkowego. W związku z tym stopień usunięcia 3-pierścieniowych WWA nie był statystycznie istotny (17%). Sumaryczna zawartość 16 związków była mniejsza od początkowej o 47%. Po kolejnych 7 dobach stężenie 16 WWA w glebie było na podobnym poziomie. Odnotowano jednak większe od początkowego stężenia fenantrenu, fluorantenu i pirenu (rys. 2). Po zakończeniu doświadczenia stopień ubytku WWA nie przekraczał 28% dla średniego stężenia sumarycznego 16 analizowanych związków. Największe ubytki, sięgające 94% odnotowano dla fluorenu, 83% dla acenaftenu i 80% naftalenu co należy wiązać z ulatnianiem. Te małowcząsteczkowe związki bowiem charakteryzują się największą wartością ciśnienia par. Straty tych węglowodorów były istotne statystycznie. Końcowe stężenie antracenu i fenantrenu było na poziomie początkowego. Stężenie tych węglowodorów wahało się podczas trwania eksperymentu. Świadczy to o przebiegu procesów rozkładu złożonych związków organicznych z jednoczesnym okresowym powstawaniem tych, które oznaczano. Należy podkreślić, że w takiej heterogennej matrycy jaką jest mieszanina gleby z osadami ściekowymi (z oczyszczalni do której dopływają ścieki o zmiennym składzie) występuje wiele związków orga-

nicznych o zróżnicowanej budowie. Spośród nich oznaczano jedynie 16 połączeń, co wynika z wytycznych EPA, które podają wybrane węglowodory jako przedstawicieli całej grupy tych połączeń organicznych. Niski stopień usunięcia, nieistotny statystycznie, odnotowano w przypadku 4-pierścieniowych połączeń. Stężenie końcowe było mniejsze od początkowego o niecałe 20%. Znaczną trwałością charakteryzowały się pozostałe węglowodory. Zmiany stężenia mogły być wynikiem złożonych przemian abiotycznych (sorpcja, reakcje z innymi składnikami) i biologicznych zachodzących jednocześnie. Mikroorganizmy mogą powodować rozkład, wykorzystać te związki do przemian metabolicznych, lecz jednym z warunków skuteczności biodegradacji jest odpowiednio długi czas inkubacji. Z drugiej strony węglowodory mogą być także uwalniane po rozpadzie komórek. W literaturze podaje się, że mogą być w nich gromadzone i po lizie komórek przedostawać się do środowiska [11].

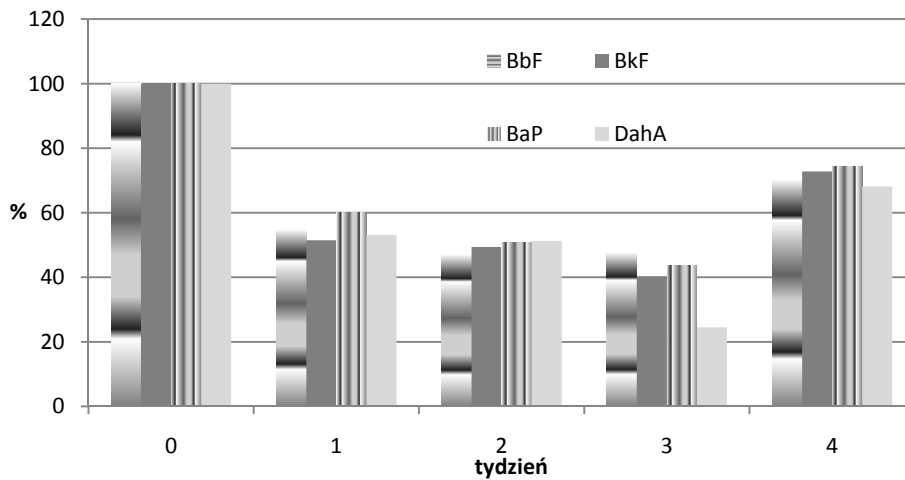


Rys. 1. Zmiany procentowe w odniesieniu do zawartości początkowej 2- i 3-pierścieniowych WWA w glebie z osadami – warunki biotyczne

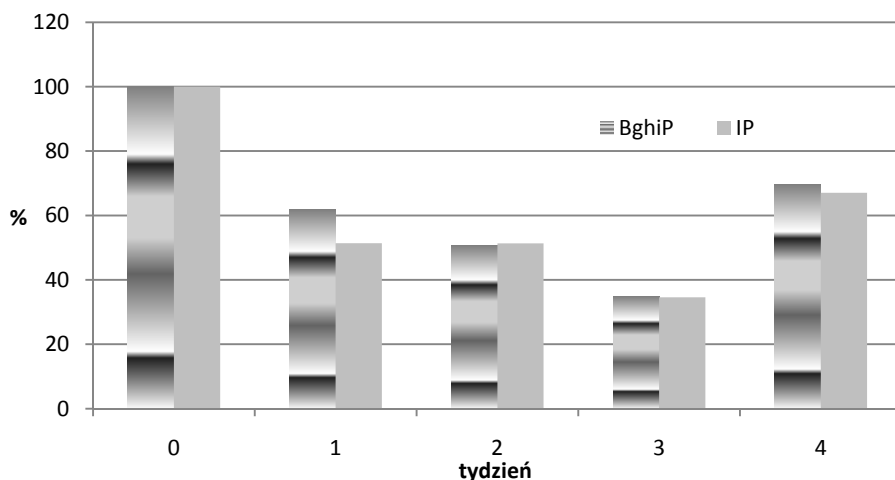
Fig. 1. Changes of 2- and 3-rings OPAHs (%) in soil and sewage sludge mixture under biotic conditions



Rys. 2. Zmiany procentowe w odniesieniu do zawartości początkowej 4-pierścieniowych WWA w glebie z osadami – warunki biotyczne
Fig. 2. Changes of 4-rings PAHs (%) in soil and sewage sludge mixture under biotic conditions



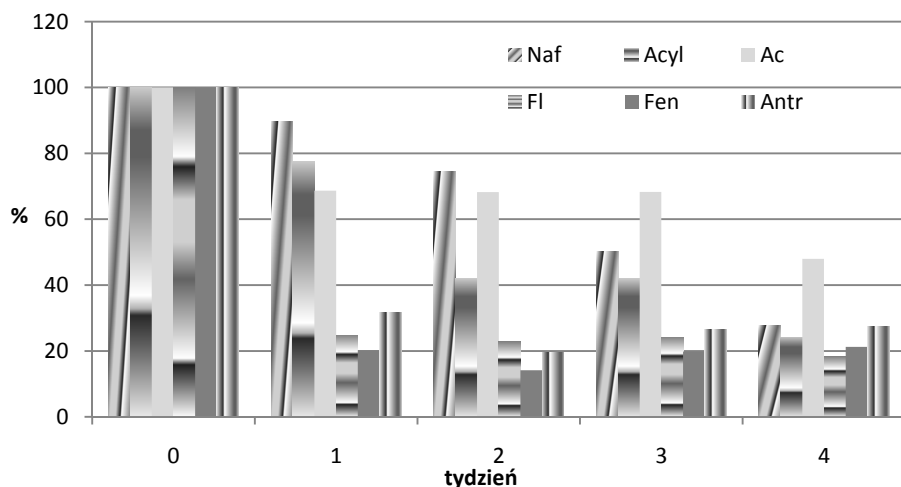
Rys. 3. Zmiany procentowe w odniesieniu do zawartości początkowej 5-pierścieniowych WWA w glebie z osadami – warunki biotyczne
Fig. 3. Changes of 5-rings PAHs (%) in soil and sewage sludge mixture under biotic conditions



Rys. 4. Zmiany procentowe w odniesieniu do zawartości początkowej 6-pierścieniowych WWA w glebie z osadami – warunki biotyczne

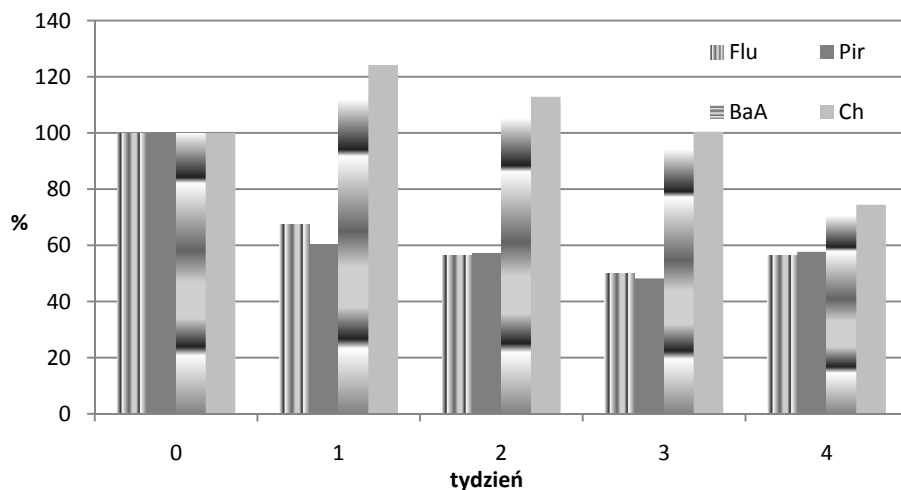
Fig. 4. Changes of 6-rings PAHs (%) in soil and sewage sludge mixture under biotic conditions

Zmiany ilościowe WWA w mieszaninie gleby z osadami podczas (w odniesieniu do zawartości początkowej) przechowywania jej przez 4 tygodnie w warunkach abiotycznych przedstawiono graficznie na rysunkach 5÷8. Po tygodniu inkubacji największe ubytki dotyczyły 3-pierścieniowych węglowodorów (66%). W nieznaczącym statystycznie stopniu zmieniły się stężenia pozostałych węglowodorów. Sumaryczne stężenie 16 WWA było na poziomie zawartości początkowej. Po 2 i 3 tygodniach trwania eksperymentu sumaryczna ilość WWA mieszaninie nie uległa znaczącym zmianom: oznaczone stężenie było 18÷20% mniejsze od początkowego. Jednak w tym samym czasie odnotowano 50% straty naftalenu i 72% straty 3-pierścieniowych węglowodorów. Stężenia pozostałych związków pozostawały na poziomie podobnym w odniesieniu do początkowego. Po 4 tygodniach ubytek sumarycznej ilości WWA wynosił średnio 26%. Straty małowcząsteczkowych węglowodorów były znaczące (72÷76%) co potwierdza możliwość ulatniania niezależnie od obecności mikroorganizmów. Nie można wykluczyć jednoczesnego przebiegu innych przemian abiotycznych, takich jak reakcje z innymi składnikami i powstawanie związków nieanalizowanych podczas badań oraz możliwości silnego sorbowania się WWA na cząstkach stałych.



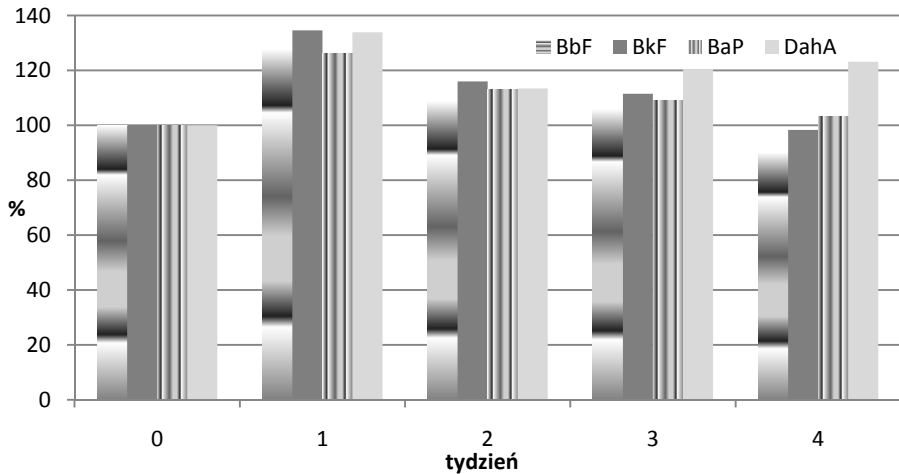
Rys. 5. Zmiany procentowe w odniesieniu do zawartosci początkowej 2- i 3-pierścieniowych WWA w glebie z osadami – warunki abiotyczne

Fig. 5. Changes of 2- and 3-rings PAHs (%) in soil and sewage sludge mixture under abiotic conditions



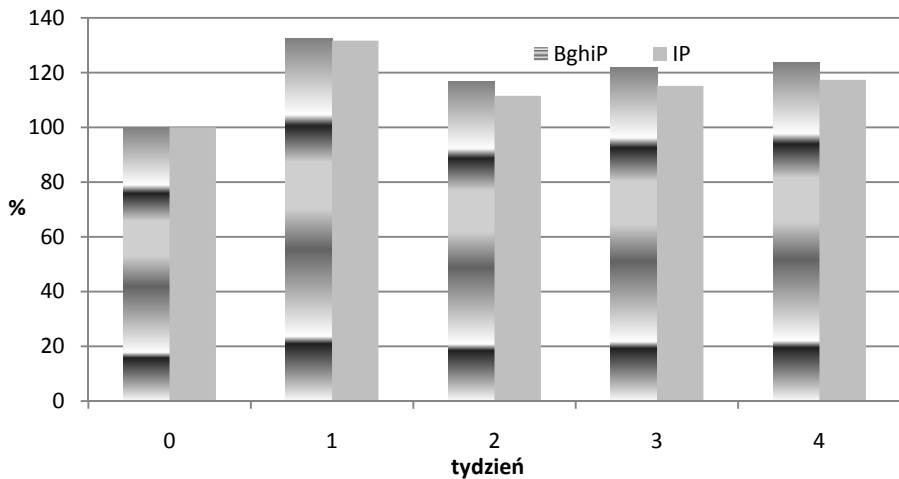
Rys. 6. Zmiany procentowe w odniesieniu do zawartosci początkowej 4-pierścieniowych WWA w glebie z osadami – warunki abiotyczne

Fig. 6. Changes of 4-rings PAHs (%) in soil and sewage sludge mixture under abiotic conditions



Rys. 7. Zmiany procentowe w odniesieniu do zawartości początkowej 5-pierścieniowych WWA w glebie z osadami – warunki abiotyczne

Fig. 7. Changes of 5-rings PAHs (%) in soil and sewage sludge mixture under abiotic conditions



Rys. 8. Zmiany procentowe w odniesieniu do zawartości początkowej 6-pierścieniowych WWA w glebie z osadami – warunki abiotyczne

Fig. 8. Changes of 6-rings PAHs (%) in soil and sewage sludge mixture under abiotic conditions

4. Wnioski

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

1. Podczas przechowywania gleby nawożonej osadami przez okres 4 tygodni następowały zmiany stężeń WWA; zróżnicowane dla poszczególnych związków.
2. W obecności mikroflory (warunki biotyczne) ubytki węglowodorów pogrupowanych według ilości pierścieni w cząsteczce wynosiły odpowiednio: naftalen – 79%, 3-pierścieniowe – 48%, 4-pierścieniowe – 19%, 5-pierścieniowe 29%, 6-pierścieniowe – 32%.
3. Porównanie zmian ilościowych WWA biotycznych i abiotycznych w glebie zasilonej osadami wskazuje na to, że podczas eksperymentu znaczenie przemian biotycznych nie było istotne statystycznie. Po 4 tygodniach inkubacji, sumaryczne stężenie WWA w mieszaninach gleby z osadami było mniejsze od początkowego o 28% i o 26% odpowiednio dla warunków biotycznych i abiotycznych.

Literatura

1. **Enell A., Reichenberg F., Warfvinge P., Ewald G.:** *A column method for determination of leaching of polycyclic aromatic hydrocarbons from aged contaminated soil.* Chemosphere 54, 707, 2004.
2. **Włodarczyk-Makula M., Janosz-Rajczyk M.:** *The impact of sludges added to the soil on the changes of selected organic pollutants.* Polish Journal of Environmental Studies, 16, 2A, 682-685, 2007.
3. **Zbytniewski R., Buszewski B.:** *Sorpcja ksenobiotyków organicznych w glebie.* Chemia i Inżynieria Ekologiczna, 7, 12, 1290-1299, 2000.
4. **Lazzari L., Sperti L., Bertin P., Pavoni B.:** *Correlation between inorganic (heavy metals) and organic (PCBs and PAHs) micropollutant concentrations during sewage sludge composting processes.* Chemosphere, 41, 427-435, 2000.
5. **Hamzawi N., Kennedy K.J., McLean D.D.:** *Anaerobic digestion of co-mingled municipal solid waste and sewage sludge.* Water Science and Technology, 38, 1998.
6. Directive of European Union 86/278/EEC.
7. Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie komunalnych osadów ściekowych. Dz. U. Nr 134 poz. 1140, 2002.

8. **Kornmuller A.; Wiesmann U.:** *Continous ozonation of polycyclic aromatic hydrocarbons in oil/water-emulsions and biodegradation of oxidation products.* Water Science and Technology, 4-5, 107-114, 1999.
9. **Traczewska T.:** *Aspekty ekologiczne zanieczyszczenia środowiska wodnego wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi.* Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 2000.
10. **Brown G.S., Barton L.L., Thomson B.M.:** *Permanganate oxidation of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons.* Waste Management, 23, 737, 2003.
11. **Yakan S.D.; Karacik B., Ceylan D., Dogu S., Okay O.S., Okay O.:** *Sorption kinetics of PAH by using various sorbents.* Proceedings of the 2th International CEMEPE and SECOTOX Conference Mykonos. Greece, 1385-1390, 2009.
12. **Szymański K.:** *Wpływ składowisk odpadów komunalnych na wody podziemne.* Materiały Konferencyjne Kompostowanie i wartości użytkowe kompostu, Puławy – Warszawa, 425-443, 1999.
13. **Namieśnik J., Jamrógiewicz Z., Pilarczyk M., Torres L.:** *Przygotowanie próbek środowiskowych do analizy.* WNT, Warszawa 2000.
14. **Zgirski A., Gondko R.:** *Obliczenia biochemiczne.* PWN, Warszawa, 1998.
15. **Bień J.:** *Osady ściekowe. Teoria i praktyka.* Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, 2002.
16. **Perez S., Guillamon M., Barcelo D.:** *Quantitative analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludge from wastewater treatment plants.* Journal of Chromatography, 938, 57-65, 2001.
17. Praca zbiorowa. *Odstawy oceny chemicznego zanieczyszczenia gleb.* Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa 1995.
18. **Włodarczyk-Makuła M.:** *PAHs balance in solid and liquid phase during fermentation process of sewage sludge.* Journal of Environmental Science and Health A, Vol 43, 14, 1602-1609, 2008.

Comparison of Biotic and Abiotic Changes of PAHs in Soil Fertilized with Sewage Sludge

Abstract

The Polish legislation demand control of heavy metals and pathogen organisms only in sewage sludge to be applied in the agriculture. However, the presence of toxic organic micropollutants such as PAHs in sewage sludge should be taken into account. Changes in the concentration of PAHs were analysed in this study. The digested and dewatered sewage sludge from municipal

treatment plant and soil from agriculture area were used. The concentration of the these compounds was analysed in soil samples with added sludges and after one, two, three and four weeks of incubation of samples, respectively. The samples under biotic and abiotic conditions were incubated.

16 PAHs according to EPA were determined. The extraction of the organic solvents were used. For sewage sludge samples mixture of dichloromethane and cyclohexane were used. For solid samples and mixture of solid and sewage sludge samples petrol ether as solvents were used. The extraction in ultrasonic batch were done. The extracts were separated from samples, purified on silica gel and concentrated under nitrogen stream. PAHs were determined using GC-MS. The limit of detection was in the range from 0.14 to 0.59 µg/L.

The sum of 16 PAHs in sewage sludge taken from a municipal treatment plant was in the range of 1584 to 1912 µg/kg.s.m. The content of hydrocarbons in soil was 218.5 µg/kg.s.m in average. The fluctuation in the concentration of PAHs both in the mixture of soil and sewage sludge under biotic and abiotic conditions were observed. After four weeks of the experiment in the soil supplemented with sewage sludge under biotic conditions, the contents of PAHs was lower than initial concentration of 28%. The final content of PAHs in samples under abiotic condition was lower than initial content of 26%. The fluctuations in the concentration both in the individual hydrocarbons and of the total contents were observed.

