

POLITECHNIKA CZĘSTOCHOWSKA

MARIA WŁODARCZYK-MAKUŁA

**ZMIANY ILOŚCIOWE WWA
PODCZAS OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW
I PRZERÓBKİ OSADÓW**

**seria
MONOGRAFIE
126**



**WYDAWNICTWO
POLITECHNIKI CZĘSTOCHOWSKIEJ**

CZĘSTOCHOWA 2007

UKD - [543.62:547.6:628.3](043)

Redaktor naukowy
prof. dr hab. inż. Marta Janosz-Rajczyk

Recenzenci:
prof. dr hab. inż. Jolanta Bohdziewicz
prof. dr hab. Kazimierz Szymański

Redakcja
Zdzisława Tasarz, Lucyna Żyła

Redakcja techniczna
Małgorzata Polak

Badania wykonano w ramach następujących projektów badawczych: 3 T09C- 033-19,
4 T09D-040-24, 3 T09D-076-27, finansowanych przez Komitet Badań Naukowych

ISBN 978-83-7193-332-5
ISSN 0860-5017

© Copyright by Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej
Częstochowa 2007

Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa, ul. Dąbrowskiego 69
tel. 034 325 09 74, dystrybucja 034 325 09 76, e-mail: sprzedaz@adm.pcz.czest.pl
Nakład 180 egz.
Ark. wyd. 10.13. Ark. druk. 9,25

SPIS TREŚCI

Streszczenie	5
1. Wprowadzenie	6
CZĘŚĆ TEORETYCZNA	9
2. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne w środowisku	11
2.1. Źródła WWA	11
2.2. Charakterystyka WWA	12
2.3. Przemiany WWA w środowisku	15
2.3.1. Fizykochemiczne przemiany WWA	15
2.3.2. Biotyczne przemiany WWA	19
3. WWA w ściekach	25
4. WWA w osadach ściekowych	28
5. WWA w glebach	32
6. Oznaczanie jakościowo-ilościowe WWA	37
7. Teza, cel i zakres pracy	41
CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	45
8. Materiały i metody badawcze	47
8.1. Badane substraty	47
8.1.1. Charakterystyka ścieków	48
8.1.2. Charakterystyka osadów ściekowych	49
8.1.3. Charakterystyka gleby	50
8.2. Metodyka badań	51
8.2.1. Badania zmian ilościowych WWA w ściekach i osadach w oczyszczalni ścieków	51
8.2.2. Badania zmian ilościowych WWA w osadach i cieczach nadosadowych podczas przeróbki osadów	51
8.2.2.1. Zmiany ilościowe WWA w osadach i cieczach nadosadowych podczas fermentacji	51
8.2.2.2. Zmiany ilościowe WWA w osadach i cieczach nadosadowych podczas odwadniania	52
8.2.2.3. Zmiany ilościowe WWA w osadach podczas wapnowania	53
8.2.3. Badania zmian ilościowych WWA w osadach deponowanych w środowisku	53
8.2.3.1. Wyznaczenie dynamiki wymywania WWA z osadów	53

8.2.3.2. Wyznaczenie dynamiki zmian ilościowych WWA w osadach deponowanych w warunkach tlenowych	55
8.2.4. Badania zmian ilościowych WWA w glebie zasilonej osadami ściekowymi	55
8.2.4.1. Wymywanie WWA z gleby zasilonej osadami	55
8.2.4.2. Wyznaczenie dynamiki zmian ilościowych WWA w glebie zasilonej osadami	55
8.2.5. Statystyczna ocena wyników	55
8.3. Metodyka analityczna (oznaczanie ilościowe) WWA	56
8.3.1. Oznaczanie WWA w ściekach	57
8.3.2. Oznaczanie WWA w osadach i cieczach nadosadowych	59
8.3.3. Oznaczanie WWA w glebie	63
9. Wyniki badań i dyskusja	65
9.1. Zmiany ilościowe WWA w ściekach i osadach w oczyszczalni ścieków	65
9.2. Zmiany ilościowe WWA w osadach i cieczach nadosadowych podczas fermentacji	73
9.2.1. Zmiany ilościowe WWA w osadach i cieczach nadosadowych podczas fermentacji osadów zmieszanych w stosunku objętościowym 1:20	73
9.2.2. Zmiany ilościowe WWA w osadach i cieczach nadosadowych podczas fermentacji osadów zmieszanych w stosunku objętościowym 1:4 lub 1:1	77
9.2.3. Zmiany ilościowe WWA w osadach i cieczach nadosadowych podczas fermentacji osadów prowadzonej w warunkach quasi-ciągłych	86
9.3. Zmiany ilościowe WWA w osadach i cieczach nadosadowych podczas odwadniania	91
9.4. Zmiany ilościowe WWA podczas wapnowania osadów (higienizacja i chemiczna stabilizacja)	99
9.5. Zmiany ilościowe WWA w osadach deponowanych w środowisku naturalnym	103
9.5.1. Wymywanie WWA z osadów	103
9.5.2. Zmiany ilościowe WWA w osadach deponowanych w warunkach tlenowych	113
9.6. Zmiany ilościowe WWA w glebie zasilonej osadami ściekowymi przechowywanej w środowisku	116
9.6.1. Wymywanie WWA z gleby zasilonej osadami	116
9.6.2. Zmiany ilościowe WWA w glebie zasilonej osadami	121
10. Podsumowanie	124
11. Wnioski	132
Literatura	134
Summary	144
Zusammenfassung	145

STRESZCZENIE

Przedstawiono wyniki wielokierunkowych badań zmian ilościowych wybranych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) ze szczególnym uwzględnieniem związków kancerogennych. Badania prowadzono z wykorzystaniem ścieków i osadów zarówno na komunalnej oczyszczalni ścieków, jak i w warunkach laboratoryjnych. Analizowano 16 WWA, które rekomenduje amerykańska Agencja Ochrony Środowiska (Environmental Protection Agency - EPA). Wśród wymienionych węglowodorów działanie rakotwórcze potwierdzono dla ośmiu związków.

Opracowano metodykę przygotowania próbek ścieków, osadów i cieczy nadosadowych do oznaczania ilościowego WWA, polegającą na doborze rozpuszczalników, metody ekstrakcji oraz sposobu wyodrębniania tych związków z matrycy organicznej. Przeanalizowano zmiany stężenia WWA w ściekach podczas procesu sedimentacji i biochemicznego utleniania metodą osadu czynnego. Zmiany ilościowe WWA w osadach określono w procesach przeróbki, takich jak: fermentacja metanowa, odwadnianie i wapnowanie osadów (higienizacja i stabilizacja chemiczna). Na podstawie wielkości przepływu strumieni ścieków i osadów oraz oznaczenia stężeń WWA sporządzono bilans masowy tych związków w poszczególnych urządzeniach pracujących w oczyszczalni. Podczas badań dotyczących fermentacji oraz odwadniania uwzględniono zawartość WWA w cieczach nadosadowych. Ponadto przeanalizowano zmiany ilościowe WWA w osadach w warunkach odtwarzających składowanie lub przyrodnicze wykorzystanie. Przeprowadzono badania wymywania WWA oraz określono zmiany stężeń tych związków w osadach składowanych przez 12 tygodni przy nieograniczonym dostępie tlenu. Dokonano oceny wpływu osadów (przefermentowanych i wapnowanych) dodawanych do gleby na wymywanie WWA i zmiany ilościowe tych związków w glebie.

Badania wykazały, że wraz ze ściekami oczyszczonymi i osadami odprowadzany jest do środowiska znaczny ładunek WWA, w tym także kancerogennych. Udowodniono, że WWA mogą być uwalniane do fazy wodnej z osadów, a także z gleby zasilonej osadami. Wskazuje to na pilną potrzebę wprowadzenia rutynowych kontroli zawartości tych związków w ściekach odprowadzanych do odbiornika i w osadach ściekowych przeznaczonych do przyrodniczego (zwłaszcza rolniczego) wykorzystania. Ze względu na to, że zmiany sumarycznej zawartości 16 WWA w ściekach i osadach często różnią się w porównaniu ze zmianami stężeń poszczególnych węglowodorów, konieczne jest określenie dopuszczalnych wartości dla węglowodorów pogrupowanych według właściwości fizyczno-chemicznych (np. ilości pierścieni w cząsteczce) z wyszczególnieniem związków kancerogennych.

1. WPROWADZENIE

Znajomość transformacji mikrozanieczyszczeń doprowadzanych wraz ze ściekami i osadami ściekowymi do środowiska jest ważna, ponieważ istnieją dowody, iż w niektórych przypadkach doszło do trwałego skażenia, w tym osadów dennych oraz gleby [1, 5, 29, 36, 75, 102]. Wśród mikrozanieczyszczeń, obok dioksyn, ftalanów, furanów, AOX i PCB, duże znaczenie dla środowiska mają również wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA). Wynika to z ich kancerogennego, mutagennego i teratogennego oddziaływania na organizmy, które zostało wielokrotnie potwierdzone w badaniach toksykologicznych [16, 62, 83, 125, 131]. Dotychczas prowadzone badania obecności i przemian WWA w środowisku nie dostarczyły wyczerpujących informacji, pozwalających ocenić stan zagrożenia środowiska wodnego tymi związkami, a szczególnie tymi, które posiadają właściwości kancero- i mutagenne. Prowadzone badania dotyczą zanieczyszczenia wód, osadów dennych oraz gleb węglowodorami ropopochodnymi i możliwości ich remediacji [52, 71, 93, 94, 100]. W szerokim zakresie analizowane są także gleby i osady dennie pod kątem zanieczyszczenia ich policyklicznymi węglowodorami [56, 79, 123, 198]. Zauważono natomiast, że oznaczanie WWA w takim środowisku, jak ścieki (przemysłowe, bytowo-gospodarcze, deszczowe lub miejskie), odpady (przemysłowe, komunalne oraz odcieki ze składowisk), a także osady ściekowe prowadzone było fragmentarycznie.

Dotychczasowe badania przemian WWA w środowisku naturalnym wykazały, że substancje te nie są w wystarczającym stopniu rozkładane. Zaliczane są do trwałych zanieczyszczeń środowiska (POP - persistent organic pollutants), względnie odpornych na degradację. Pozostając w środowisku, reagują z innymi składnikami matrycy, a podczas tych transformacji powstają pochodne, często bardziej toksyczne [17, 64, 136, 207]. Wykazują powinowactwo do cząstek stałych i ulegają sorpcji, co powoduje kumulację tych związków na zawiesinach w środowisku wodnym [30, 53, 72, 101, 167, 163, 205], na cząstkach głównie materii organicznej w glebie [73, 95, 170, 200] i na cząstkach pyłu w powietrzu [85]. Mimo tego, że WWA są zaliczane do ksenobiotyków, jednak w pewnych warunkach mogą ulegać rozkładowi. Usuwanie tych związków zachodzi głównie w procesie bez udziału mikroorganizmów, takim jak fotodegradacja [102, 105, 207], a w dalszej kolejności - z udziałem mikroorganizmów [23, 30, 53, 71, 93, 166]. Udowodniono, że bio-

degradacji ulegają przede wszystkim związki 2- i 3-pierścieniowe [78, 136]. Natomiast węglowodory o większej liczbie pierścieni kumulowane są w środowisku. Możliwy jest także rozkład węglowodorów na drodze kometabolizmu w obecności łatwo dostępnego źródła węgla [136, 166]. W bilansie masy WWA istotny wkład ma ulatnianie, które dotyczy zwłaszcza związków małowcząsteczkowych i o wysokich wartościach ciśnienia par [204]. Intensywność przemian WWA w środowisku zależy od właściwości fizyczno-chemicznych, w tym budowy związku, oraz od warunków środowiskowych (temperatura, wilgotność czy sorpcja na materii organicznej), a także od obecności takich pierwiastków (np. chloru), które mogą reagować z węglowodorami [86, 96, 207].

Badania obecności i przemian WWA w środowisku naturalnym prowadzone są od przeszło 100 lat. Jednakże, jak dotąd wyczerpujących informacji nie dostarczyły. Przemiany WWA w ściekach i osadach ściekowych są procesem złożonym, gdyż są to substraty w różnym stopniu podatne na biodegradację, a poszczególne ich rodzaje (tj. ścieki surowe, po biologicznym oczyszczaniu, osady wstępne, przefermentowane, odwodnione) różnią się od siebie właściwościami fizyczno-chemicznymi [14, 60, 127, 139, 151]. Utrudnia to ocenę wyników badań pozwalających jednoznacznie określić kierunek przemian WWA. Poważny problem przy określaniu zawartości WWA w ściekach i osadach ściekowych stwarza proces sorpcji, a to łączy się z uzyskaniem odpowiedniego stopnia odzysku węglowodorów z matrycy. Również brak jest jednoznacznych wskazówek prowadzenia ekstrakcji czy sposobu poboru reprezentatywnych próbek. Okazuje się, że nawet wysoki stopień odzysku otrzymany po wprowadzeniu mieszaniny standardowej do badanej matrycy nie gwarantuje odpowiedniego efektu ekstrakcji WWA z materiałów pobranych ze środowiska. Dlatego za stężenie początkowe, w odniesieniu do którego określa się zmiany jakościowo-ilościowe, uznaje się to oznaczone w próbkach na początku eksperymentu, co nie zawsze jest słuszne.

Również opisane w literaturze warunki prowadzenia badań nie są porównywalne. Badania prowadzone są z użyciem próbek o różnej objętości; analizowana jest różna liczba WWA (od 6 do 17), a analizy przeprowadzane są po różnym czasie ekspozycji. Wyniki badań często nie pozwalają na określenie, jakie procesy odpowiedzialne były za przemiany WWA. Dotyczy to szczególnie transformacji bez udziału drobnoustrojów. Wówczas na przemiany WWA miało wpływ wiele procesów jednostkowych, jak sorpcja, ulatnianie, utlenianie, fotodegradacja. Stosowane były także różne sposoby ograniczania biologicznej aktywności mikroorganizmów, a badania biodegradacji prowadzone były z wykorzystaniem czystych kultur przystosowanych do rozkładu pojedynczych węglowodorów bądź mieszaney populacji bakterii [30, 108, 119, 70, 135, 142, 208]. To sprawia, że porównywanie wyników eksperymentów prowadzonych przy różnych parametrach jest utrudnione.

Podjęto więc badania określenia zmian w usuwaniu WWA ze ścieków i osadów ściekowych poddawanych przeróbce, a także z osadów przechowywanych w warunkach narażenia na opady atmosferyczne oraz przeznaczonych do składowania lub nawożenia gleb. W pracy przedstawiono kompleksowe ujęcie problemu zanieczyszczenia środowiska ściekowego i osadowego przez WWA. Uwzględniając to, że sposób oznaczania jakościowo-ilościowego WWA nie jest ściśle ustalony, prze-

prowadzono także badania w celu ustalenia metodyki przygotowywania próbek środowiskowych.

Badania miały dostarczyć informacji, w jakim stopniu stężenie WWA w ściekach i osadach podlega zmianom i czy na tej podstawie można sądzić o trwałym zanieczyszczeniu środowiska. Może to przyczynić się do wskazania skutecznych dróg ich eliminacji oraz posłużyć do opracowania wytycznych określających dopuszczalne stężenia WWA w ściekach wprowadzanych do odbiorników oraz w osadach przeznaczonych do przyrodniczego wykorzystania. Wyniki badań prowadzonych natomiast w celu ustalenia optymalnej metody przygotowania próbek powinny być wykorzystane przy opracowaniu wytycznych do oznaczania ilościowego WWA w ściekach, osadach i cieczach nadosadowych.

CZĘŚĆ TEORETYCZNA

2. WIELOPIERŚCIENIOWE WĘGLOWODORY AROMATYCZNE W ŚRODOWISKU

2.1. Źródła WWA

WWA występują we wszystkich elementach środowiska: w wodach powierzchniowych [10, 47, 207] i podziemnych [162], glebie [6, 35, 48, 72, 98, 120, 149] i roślinach [39, 87, 88, 92, 150]. Potwierdzono również występowanie tych związków w ściekach [11, 59, 85, 101, 110, 130, 144, 185, 188], osadach ściekowych [8, 12, 70, 65, 67, 75, 107, 130, 182] i dennych [4, 5, 68, 199, 176], a także w odpadach przemysłowych [169, 90, 91, 117, 159, 177] oraz organicznych frakcjach odpadów komunalnych [66, 114]. Źródłem WWA w środowisku jest naturalna biosynteza, reakcje geochemiczne oraz antropogenne [69, 116]. WWA mogą powstawać w wyniku przemian związków próchnicznych w torf lub lignit (odmiana węgla brunatnego), prowadzonych przez mikroorganizmy glebowe. Prekursorami generowania wielopierścieniowych węglowodorów w przyrodzie są terpeny (węglowodory cykliczne), które są obecne w roślinach. Związki aromatyczne powstające w procesach naturalnej biosyntezy mają mniej rozbudowaną strukturę niż te, które emitowane są do środowiska w wyniku działalności człowieka. Udział procesów naturalnych, do których zalicza się także syntetyzowanie WWA przez rośliny i niektóre glony, we wprowadzaniu ich do środowiska jest znikomy w porównaniu ze źródłami antropogennymi [201, 207]. WWA są formowane podczas spalania materiału organicznego jako produkt ich termicznego rozkładu. Podstawowym źródłem antropogennym WWA w środowisku jest produkcja koksu, podczas której emitowane są głównie: fenantren, piren, fluoranten, benzo(a)antracen oraz chryzen. Podczas spalania ropy naftowej powstaje najwięcej naftalenu (400 mg/kg), obecne są także fenantren, chryzen, perylen, benzo(a)fluoranteny oraz benzo(a)piren. Podczas spalania paliwa w silnikach Diesla spaliny zawierają małopięciowe węglowodory i ich pochodne alkilowe, natomiast podczas spalania paliw kopalnych płynnych powstają związki wielkopięciowe. Również spopielanie i spalanie biomasy powoduje emisję WWA, zwłaszcza 4- i 5-pięciopierścieniowych [78]. Poliaromaty obecne są również w dymie papierosowym (m.in. B(a)P) i aerozolu na terenie oczyszczalni ścieków oraz zaadsorbowane na cząstkach stałych w powietrzu

[140, 160]. Ze względu na wysoką zdolność sorpcyjną tych związków na pyłach zawieszonych w powietrzu WWA mogą być transportowane na duże odległości i deponowane w zimnych ekosystemach, czego dowodem jest wykrycie ich na Grenlandii [78, 204]. Oznaczono je także w śniegu na terenie Polski i Czech [105, 165]. Obecność WWA wykryto również w różnych częściach roślin, a także w żywności, skąd są trudne do usunięcia, zwłaszcza jeśli występują w formie rozpuszczonej w woskach. Głównymi źródłami zanieczyszczenia roślin WWA (w tym żywności) jest skażone powietrze oraz gleba. Szczególnie wysokie stężenia obserwuje się w produktach żywnościowych poddawanych obróbce termicznej: wędzeniu, smażeniu i prażeniu [39, 87, 88, 92, 126, 125, 150].

Człowiek narażony jest na wchłanianie tych mikrozanieczyszczeń nie tylko z żywności, ale również z powietrzem zanieczyszczonym przez przemysł i ogrzewanie mieszkań, a także zawierającym dym tytoniowy i spaliny z silników [18].

2.2. Charakterystyka WWA

WWA stanowią grupę związków chemicznych zawierających od 2 do 13 pierścieni benzenowych. Związki wskazane do badań w próbkach środowiskowych przez EPA (łącznie 16) zbudowane są z 2 do 6 pierścieni [77, 116]. Są substancjami krystalicznymi o wysokiej temperaturze topnienia i niskiej prężności par, szczególnie te zawierające powyżej 4 pierścieni. Mają właściwości hydrofobowe, więc słabo rozpuszczają się w wodzie, natomiast dobrze w rozpuszczalnikach organicznych, takich jak benzen, aceton, cykloheksan czy toluen. Często występują w zdyspergowanej fazie emulsyjnej olej/woda lub innych hydrofobowych materiałach organicznych [31, 82, 77]. Obecność takich związków organicznych, jak substancje powierzchniowo czynne czy pestycydy wzmacnia rozpuszczalność WWA [31, 53]. Wynika to z solubilizacji (wprowadzenia nieorganicznej substancji za pomocą substancji koloidowej) lub/i hydrotropii (zwiększenia rozpuszczalności w obecności innych związków) [82]. WWA wykazują silne powinowactwo do cząstek stałych [23], dlatego zwykle występują w formie zaadsorbowanej. Tendencję do gromadzenia się na cząstkach stałych określa współczynnik podziału oktanol/woda (k_{ow}). W literaturze podaje się, że jeśli wartość $\log k_{ow}$ jest niższa od 2.5, sorpcja jest niska, natomiast w miarę jej wzrostu (powyżej 4) sorpcja staje się coraz silniejsza. Niektóre z nich uważane są za lotne, co określane jest za pomocą wartości stałej Henry'ego (H) oraz współczynnika k_{ow} : jeśli $H > 1 \cdot 10^{-4}$ i $H/k_{ow} > 1 \cdot 10^{-9}$, węglowodory cechuje wysoka zdolność ulatniania [144]. Ważną cechą WWA jest toksyczność w stosunku do organizmów. Spośród analizowanych 16 związków z listy EPA osiem wykazuje działanie rakotwórcze lub/i mutagenne oraz teratogenne [6, 83, 125]. Nie wszystkie jednak są toksyczne w jednakowym stopniu. Teratogenność wykryto w odniesieniu do fenantrenu, antracenu, fluorenu i benzo(a)pirenu [6]. Zróżnicowany mechanizm toksyczności zależy nie tylko od rodzaju związku, lecz także od rodzaju organizmu i warunków środowiska. Ponadto WWA same w sobie nie są rakotwórcze, lecz ich pochodne, które powstają

TABELA 1

Wybrane właściwości 16 WWA [2, 17, 95, 150]

WWA		Symbol	Masa cząsteczkowa	Liczba pierścieni	Temperatura topnienia, °C	Temperatura wrzenia, °C	Gęstość w temp. 20°C, kg/m ³	Gęstość par, kg/m ³	Ciepłota par w temp. 20°C, Pa	Rozpuszczalność w wodzie w temp. 25°C, µg/l	Stała Henry'ego, Pa·m ³ /mol	log K _{ow}	Kancerogenność/ mutagenność*
Naftalen	Naf	C ₁₀ H ₈	128	2	80,55	218,19	1,162	4,45	6,54	31 700	43,01	3,37	-
Acenafitylen	Acyl	C ₁₂ H ₈	152,21	3	92	265	n.w.	5,3	0,133-1,33	3930	n.w.	4,07	-
Acenafiten	Ac	C ₁₂ H ₁₀	154,21	3	96,2	277,5	n.w.	5,4	0,133-1,33	3900	n.w.	4,33	-
Fluoren	Flu	C ₁₃ H ₁₀	166,21	3	116-117	295	n.w.	5,8	0,133-1,33	1980	n.w.	4,18	-
Fenantren	Fen	C ₁₄ H ₁₀	178,22	3	101	340	1,03	6,2	9,0·10 ⁻²	1290	3,24	4,57	-
Antracen	Antr	C ₁₄ H ₁₀	178,22	3	216	340±355	1,24	6,2	2,6·10 ⁻²	73	3,96	4,54	-
Fluoranten	Fl	C ₁₆ H ₁₀	202,60	4	111	250	n.w.	7,0	1,33·10 ⁻⁷ -1,33·10 ⁻²	260	1,04	5,22	-/+
Piren	P	C ₁₆ H ₁₀	202,30	4	153	404	1,1271	7,0	9,0·10 ⁻³	135	0,92	5,32	-
Benzo(a)antracen	B(a)A	C ₁₈ H ₁₂	228,28	4	158	400	n.w.	7,9	6,65·10 ⁻⁷	14	0,58	5,61	+ / ++
Chryzen	Ch	C ₁₈ H ₁₂	228,28	4	256	448	n.w.	7,9	1,33·10 ⁻⁹ -1,33·10 ⁻²	2	1,22·10 ⁻²	5,61	+ / ++
Benzo(b)fluoranten	B(b)F	C ₂₀ H ₁₂	252	5	107-108	n.w.	n.w.	8,8	1,33·10 ⁻⁹ -1,33·10 ⁻¹	1,2	n.w.	6,57	+++ / ++
Benzo(k)fluoranten	B(k)F	C ₂₀ H ₁₂	252	5	217	480	n.w.	8,8	12,77·10 ⁻⁸	0,55	n.w.	6,84	+ / ++
Benzo(a)piren	B(a)P	C ₂₀ H ₁₂	252	5	179	311	n.w.	8,8	6,65·10 ⁻⁷	3,8	4,6·10 ⁻²	6,04	++++ / +++++
Dibenzo(a,h)antracen	D(a,h)A	C ₂₂ H ₁₄	278,36	5	270	n.w.	n.w.	9,7	n.w.	0,50	1,7·10 ⁻¹	6,75	++ / +++
Indenol(1,2,3,c,d)piren	I(1,2,3,c,d)P	C ₂₂ H ₁₂	276,34	6	152,5-154	n.w.	n.w.	9,6	n.w.	62	n.w.	7,66	+ / +
Benzo(g,h,i)perylen	B(g,h,i)P	C ₂₂ H ₁₂	276	6	222	n.w.	n.w.	9,6	1,33·10 ⁻⁶	0,26	n.w.	7,23	+++ / ++

n.w. - nie wyznaczono

* - nie stwierdzono aktywności kancerogennej/mutagennej, + słabo aktywne, ++ średnio aktywne, +++ silnie aktywne, ++++ bardzo silnie aktywne

w organizmie w wyniku przemian metabolicznych w komórkach. Najsilniejsze z nich to epoksydiol. Również wśród nich są mniej lub bardziej kancerogenne, co zależy od miejsca podstawienia grupy epoksydowej [168]. W badaniach toksyczności często ocenia się efekt biologiczny na podstawie najsilniejszego kancerogenu, jakim jest benzo(a)piren. Jednak zważywszy, że węglowodory zwykle w środowisku występują w mieszaninie oraz fakt, że niektóre związki mogą pełnić rolę kokancerogenów lub prekursorów muta- i kancerogenności, należy uwzględnić również obecność innych węglowodórów. Przykładowo, pozornie nieaktywne niektóre 3- i 4-pierścieniowe mogą wzmacniać silnie aktywność benzo(a)pirenu [108, 140]. W tabeli 1 przedstawiono wybrane właściwości 16 WWA.

O trwałości WWA w środowisku informuje czas ich połowicznego rozpadu. Wyznaczany był przez badaczy dla różnych środowisk i różnych procesów prowadzących do destrukcji tych związków. Dla benzo(a)pirenu czas rozpadu w procesie fotolizy w wodach był o dwa rzędy wielkości niższy niż podczas innych przemian (7,5 godz. dla jezior eutroficznych). Podczas sorpcji prawdopodobnie czas rozpadu może być 100-krotnie niższy niż dla fotolizy. Według Zandera [204], czas utleniania B(a)P przekraczał 340 godzin niezależnie od środowiska, natomiast podczas ulatniania czas rozpadu sięgał 700 godzin. W literaturze można znaleźć rozbieżne informacje na temat czasu rozpadu, gdyż każdorazowo wyznaczany był dla konkretnych warunków doświadczenia. W tabeli 2 zestawiono przykładowe wartości czasów połowicznego rozpadu określone dla niektórych WWA przez różnych autorów.

TABELA 2

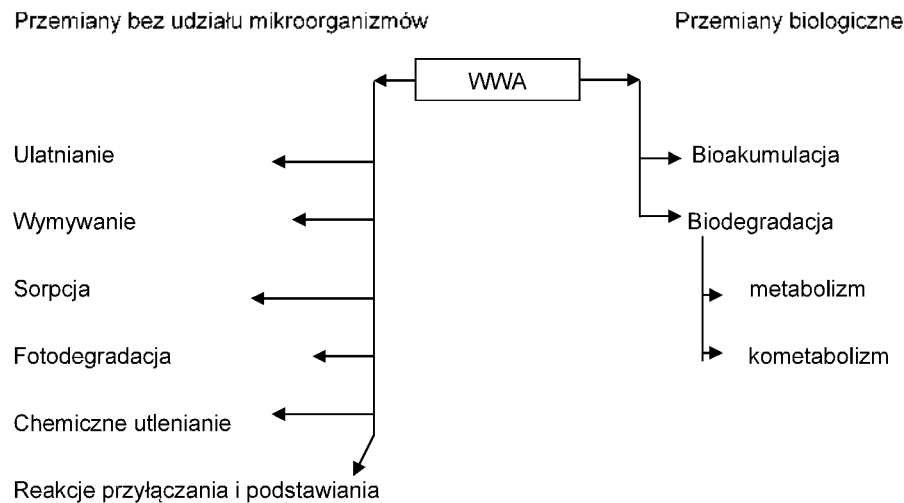
Czas połowicznego rozpadu WWA, dni

WWA	Gleby [95]	Gleby [78]	Gleby z osadami [124]	Gleby [108/152]		Śnieg [33]
				warunki tlenowe	warunki beztlenowe	
Naftalen	n.w.	766	n.w.	12	6192	4252-8903
Fluoren	n.w.	1168	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
Fenantren	n.w.	2080	14-8157, 140-1789, 83-2081	384/80	9600	79-253
Antracen	15-61	2883	n.w.	n.w.	n.w.	8,4-12,4
Fluoranten	17-70	2847	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
Piren	16-204	3102	3-2210, 96-254, 127-3111	5040/155-216	91200	51-72
Benzo(a)antracen	n.w.	2956	n.w.	n.w.	n.w.	5,6-10,6
Chryzen	112-408	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	60-120
Benzo(b)fluoranten	n.w.	3285	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
Benzo(a)piren	n.w.	2993	112-309, 208-254, 120-2993	n.w.	n.w.	n.w.
Benzo(g,h,i)perylen	n.w.	3321	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.

n.w. - nie wyznaczono

2.3. Przemiany WWA w środowisku

WWA obecne w środowisku podlegają ciągłym przemianom biologicznym oraz fizykochemicznym (bez udziału mikroorganizmów) [2, 20-22, 28, 37, 50, 134, 145, 174, 179, 182]. Możliwości transformacji tych związków w środowisku można przedstawić za pomocą schematu (rys. 1).



Rys. 1. Przemiany WWA w środowisku

2.3.1. Fizykochemiczne przemiany WWA

Do przemian fizykochemicznych zalicza się: ulatnianie, wymywanie, fotolizę i chemiczne utlenianie. Ważną rolę odgrywa także sorpcja na powierzchni cząstek lub trwałe związanie w tłuszczach i olejach. Należy zaznaczyć jednak, że silna sorpcja tylko pozornie zmniejsza ilość tych związków w środowisku. Z kolei podczas ulatniania i wymywania WWA ulegają jedynie przemieszczaniu do innego środowiska (powietrza, wód, gleby). Przemiany natomiast, podczas których WWA ulegają destrukcji, to procesy fizyczno-chemiczne, takie jak chemiczne utlenianie czy fotoliza [32, 49, 77, 89, 171, 206]. Podczas reakcji przyłączania i podstawiania węglowodorów innymi składnikami matrycy powstają pochodne. Do reakcji podstawiania zalicza się fluorowanie (atom fluorowca), nitrowanie (grupa nitrowa NO_2), sulfonowanie (grupa sulfonowa SO_3H), alkirowanie i acylowanie (halogenki alkirowe lub acylowe). Reakcje przyłączenia to katalityczne uwodornienie oraz fotochemiczne chlorowanie [82].

Badania wymywania WWA prowadzono dla gleb oraz osadów z oczyszczalni przemysłowej i odpadów przemysłowych [35, 57, 169, 178]. Dla gleby położonej wzdłuż ruchliwej ulicy stężenie początkowe WWA zależało od intensywności ruchu i odległości od ulicy. Wykazano, że WWA gromadzą się głównie w wierzeh-

niej warstwie (sorpcja) gleby (do 10 cm), gdzie jest niska biodegradacja, a jednocześnie stale dostarczanie ich z zanieczyszczonej atmosfery [35]. Badania wymywania WWA z gleby pobranej z terenu położonego w sąsiedztwie gazowni wykazały, że podczas przemywania wodą wielokrotnie recyrkulowaną uzyskano około 3-krotne obniżenie stężenia tych związków w glebie [57]. Podczas wymywania wybranych 3-, 4- i 5-pierścieniowych z zanieczyszczonych gleb (zawartość początkowa WWA wynosiła 1500 mg/kg s.m.) uzyskano niski stopień uwalniania się badanych związków do infiltrującej wody. Po przemyciu gleby wodą sterylizowaną w ilości 700 litrów/kg ilość wyługowanych węglowodorów wahała się od 0,16 do 1,84% w odniesieniu do początkowej zawartości. Stwierdzono, że wprawdzie mobilność WWA w glebie przez infiltrującą wodę jest niska, ale mogą być transportowane w formie zaadsorbowanej na cząstkach stałych [48]. Wysokie stężenia WWA w ekstraktach wodnych uzyskiwano podczas przemywania odpadów przemysłowych i osadów pochodzących ze ścieków przemysłowych. Przebadano odpady elektrowniane, hutnicze i koksownicze. Najwyższe stężenia uzyskano podczas przemywania smólek koksowniczych oraz odpadów wielkopieczowych. Stopień wymywania tych związków jednak sięgał maksymalnie kilku procent w odniesieniu do zawartości początkowych. Zależało to od rodzaju odpadu i było zróżnicowane dla poszczególnych węglowodorów i wysokości warstwy odpadu [178]. Badano także możliwości immobilizacji WWA w osadach dennych, jakie są usuwane z kanałów w celu zapewnienia ich drożności. Stwierdzono, że po dodaniu materiałów wiążących osady mogą być stosowane jako podłoże do budowy dróg i nie stwarzają zagrożenia zanieczyszczenia środowiska WWA. Wykazano, że ilość ługowanych węglowodorów z osadów modyfikowanych była niższa od 7- do 10-krotnie w porównaniu z osadem kontrolnym. Uzyskano całkowite unieruchomienie cięższych węglowodorów, natomiast częściowe dla fluorantenu [117].

W literaturze znajdują się informacje, że WWA charakteryzują się wrażliwością na obecność tlenu i innych związków utleniających. Utlenianie chemiczne prowadzi do usuwania WWA, lecz jednocześnie, jako produkty utleniania, powstają pochodne, których identyfikacja jest obecnie fragmentaryczna. W zależności od utleniacza powstają pochodne chlorowe (chloro-epoksy-chinony) lub lotne związki halogenowe [144, 166]. W wyniku działania promieniowania świetlnego i tlenu powstają diole, chinony i aldehydy [53]. Węglowodory nie są w jednakowym stopniu podatne na rozkład, np. naftalen nie ulega procesowi fotolizy, a inne związki, silnie zasorbowane na powierzchni cząstek stałych, ulegają wprawdzie fotoutlenianiu, ale bardzo wolno [86].

Odporność na światło maleje w następującej kolejności, która nie zależy od rozpuszczalności [33]:

**naftalen>fenantren>chryzen>piren>antracen>benzo(a)antracen>
indeno(1,2,3,c,d)piren**

Wykazano, że większa intensywność światła i wyższa zawartość tlenu przyspieszały rozkład B(a)P [207]. Fotodegradację badano także jako proces destrukcji pochodnych nitrowych WWA, takich jak 1-nitropiren i 3-nitrofluoranten. Wykazano, że intensywność rozkładu była większa w wyższej temperaturze i przy niskim

poziomie tlenu. Takie warunki są obserwowane przy spalaniu węgla, dlatego w aerozolu możliwe jest formowanie pochodnych aminowych jako produktów reakcji fotolizy. Wyjaśnienie mechanizmów fotodegradacji w aerozolach powstających po spalaniu jest bardzo skomplikowane ze względu na złożoną fazę organiczną [49]. Przeanalizowano wpływ światła dziennego w połączeniu ze zmienną temperaturą i nadźwiękowaniem na degradację fenantrenu. Przemiana fenantrenu zachodziła 2-etapowo: w ciągu 100 minut fenantren był rozpraszany w rozpuszczalniku (zanotowano niewielką chemiczną degradację), a następnie degradowany do prostych związków, takich jak antracen, naftalen i fenol (po 300 min). W obecności światła dziennego i w temperaturze 20°C ubytek fenantrenu wynosił 3%, a w temperaturach 30 i 40°C - odpowiednio 52 i 88%. Przy braku światła ubytek badanego węglowodoru wynosił 29, 80 i 78% przy wzrastającej temperaturze. Wykazano, że większa intensywność światła może powodować rozerwanie pierścieni i degradację także powstających pochodnych [89]. Wrażliwość WWA na obecność tlenu wykorzystywana jest do poszukiwania metod przyspieszenia ich degradacji w zanieczyszczonych glebach i osadach dennych. Utlenianie można prowadzić za pomocą rodnika hydroksylowego z odczynnika Fentona, ozonu, nadsiarczanu, jonu nadmanganianowego oraz dwustopniowo z wykorzystaniem nadtlenu wodoru i promieniowania UV [22]. Podczas zastosowania nadmanganianu potasu uzyskano ubytek następujących związków: antracenu, benzo(a)pirenu, chryzenu, fluorantenu, fenantrenu i pirenu. Największy ubytek w ciągu 30 min ekspozycji, sięgający 72%, był obserwowany dla benzo(a)pirenu. Badane węglowodory ze względu na podatność na utlenianie nadmanganianem uszeregowano następująco:

benzo(a)piren>piren>fenantren>antracen>fluoranten>chryzen

Wyniki badań wskazują na możliwości zastosowania tego utleniacza do oczyszczania in situ oraz ex situ osadów i gleb [22]. Utlenianie badano także jako wstępny proces wspomagający późniejszą biodegradację WWA w osadach dennych i glebie. Zastosowanie utleniacza wywierało wpływ na zmianę struktury materii organicznej (utlenianie) oraz desorpcję węglowodorów do fazy ciekłej. Stwarza to korzystne warunki do biodegradacji, gdyż WWA występujące w wysokich stężeniach, zasorbowane silnie na cząstkach są trudno dostępne dla mikroorganizmów. Po przeprowadzeniu wstępnego utleniania stopień biodegradacji w glebach sięgał 70%, a w osadach dennych - 90% [32]. Podobne badania, lecz z wykorzystaniem ozonu jako utleniacza, przeprowadzili Kornmüller i Wiesmann [77]. Ozonowanie w tym przypadku było 2-stopniowe, kaskadowe. Badano zachowanie benzo(e)pirenu i benzo(k)fluorantenu, które były utleniane selektywnie. Na szybkość reakcji miały wpływ: stężenie tlenu, temperatura i odczyn. Oznaczono także dwa produkty pośrednie, które następnie ulegały powolnemu utlenianiu [77].

Jak już wspomniano, szczególnie ważne znaczenie w przemianach WWA odgrywa sorpcja, która zależy od właściwości fizyczno-chemicznych zarówno tych związków, jak i środowiska. Węglowodory wykazują silną stabilność termodynamiczną i mogą być kumulowane [136]. Sorpcja może być odwracalna lub nicod-

wracalna [95]. Generalnie uważa się, że oddziaływanie pomiędzy ksenobiotykami a kompleksem glebowym może doprowadzić do tworzenia tzw. pozostałości związanej. Powstają wiązania kowalencyjne lub jonowe i wtedy sorpcja węglowodorów może zmniejszać wydajność ekstrakcji. Sorpcja może mieć także charakter powierzchniowy i wtedy związki są słabo związane z matrycą gleby (wiązania wodorowe, Van der Waalsa). Mechanizm unieruchamiania trwałych związków w glebie jest skomplikowany, złożony i zależy od wielu czynników [205]. Na proces sorpcji wpływa wielkość cząstek stałych oraz odczyn [72]. Wykazano, że istnieje ponadto wysoka korelacja pomiędzy sorpcją pirenu i dibenzo(a,h)antracenu w osadach dennych i glebie a zawartością węgla organicznego [109]. Tezę tę potwierdzają badania Webera i Younga, w których wydajność sorpcji fenantrenu w glebie i osadach dennych wzrastała wraz ze wzrostem stężenia substancji organicznej i zależała od zawartości tlenu [170]. Badano także, jaką rolę w sorpcji odgrywają związki humusowe naturalnie występujące oraz dodawane do gleby. Wykazano, że dodanie różnych ilości tych substancji do gleby wzmacniało tendencję do sorbowania WWA, co potwierdziły wyznaczone współczynniki podziału oktanol/woda. Ponadto sorpcja z dodatkiem substancji humusowych była bardziej efektywna, kiedy uprzednio modyfikowano ją nadtlenkiem wodoru. Także struktura gleby odgrywała dużą rolę w procesie sorpcji. Wykazano wysokie odzyski węglowodorów ze struktur gruboziarnistych, a niższe z drobnych frakcji. Związane to było z większą powierzchnią sorpcji cząstek o mniejszym uziarnieniu. Adsorpcja wzrastała ponadto wraz z czasem ekspozycji. Uzyskane wyniki potwierdzają tezę, że wysoka zawartość związków organicznych intensyfikuje proces sorpcji. Jednocześnie wskazują na to, że wprowadzanie dodatkowych substancji humusowych do niedotlenionych gleb wpływa na zwiększenie hydrofobowości gleby. Pod wpływem tych substancji zmieniała się kinetyka sorpcji WWA. Stwierdzono, że mobilność wysoko toksycznych WWA może być ograniczona przez wzrost zawartości materii organicznej w glebie [29]. Sorbowanie się węglowodorów na cząstkach stałych może być utrudnione w obecności innych związków, które konkurują w wykorzystywaniu pojemności sorpcyjnej. Do nich należą trihalometany, które, mimo że są trudno sorbowalne, utrudniały sorpcję węglowodorów aromatycznych [168]. Rozpoznanie mechanizmów sorpcji i desorpcji odgrywa dużą rolę w określaniu możliwości usuwania WWA z matrycy i rozpoznaniu migracji tych związków w środowisku.

Sorpcja na węglu aktywnym może być wykorzystywana do usuwania WWA z wody, lecz musi być poprzedzona takimi procesami, jak koagulacja, sedymentacja czy filtracja, które zapewnią usunięcie nośników WWA [163].

Z punktu widzenia ochrony środowiska ważnym zjawiskiem jest biosorpcja. Proces ten polega na zdolności mikroorganizmów do pobierania, zatężania i gromadzenia zanieczyszczeń. Zachodzi to jako kumulacja wewnątrzkomórkowa, wiązanie ze ścianą komórek lub błoną cytoplazmy oraz poprzez tworzenie kompleksów z polimerami pozakomórkowymi [168]. Sorpcja w komórkach mikroorganizmów jest procesem złożonym i zależy od rozpuszczalności i aktywnej powierzchni sorpcyjnej. Biosorpcja może mieć wpływ na dalsze przemiany WWA podczas oczyszczania ścieków, np. petrochemicznych, a także gleb z terenów zanieczyszczonych.

Mechanizm biosorpcji i jej wpływ na biodegradację badali Stringfellow i Alvarez-Cohen [157]. Wykazano, że biosorpcja może mieć znaczenie w przemianach WWA w osadzie czynnym. Biodegradacja przebiegała mniej intensywnie w przypadku obecności bakterii, które były zdolne do biosorpcji WWA. Biosorpcja nie może być wskaźnikiem do przewidywania efektów biodegradacji WWA, ponieważ pojemność sorpcyjna zależy od rodzaju bakterii, a tylko czyste kultury mogą być stosowane w modelowaniu tego procesu. Jednocześnie stwierdzono, że biosorpcja wpływa pozytywnie na oczyszczanie ścieków z WWA z tym, że wymagany jest dłuższy czas zatrzymania niż stosowany w komorach osadu czynnego [157].

Weissenfelds i współautorzy [171] zajmowali się wpływem sorpcji na biodegradację i biodegradację w glebach pochodzących z terenów zanieczyszczonych. Zaobserwowano wysoki stopień degradacji fenantrenu, fluorenu, antracenu, fluorantenu, pirenu, benzo(a)antracenu i chryzenu w glebach, które pokryte były roślinnością. Natomiast w glebie pobranej z okolicy koksowni efektywność biodegradacji była znikoma mimo obecności bakterii, zdolnych do prowadzenia tego procesu. Biodegradacja zachodziła efektywnie, gdy WWA były ekstrahowane i wprowadzane do gleby. Wykazano, że związanie WWA w glebie zanieczyszczonej tymi związkami hamowało proces biodegradacji. Uważa się, że sorpcja znacząco zmniejszała stopień biodegradacji WWA w glebach i osadach dennych, gdyż ograniczała ilość WWA dostępnych do przemian biotycznych [134, 152]. Wynika to z faktu, że zasorbowane cząsteczki WWA znajdują się w mikroporach zbyt małych, by pozwalało to na dostęp mikroorganizmów. Proces desorpcji i dyfuzji tych związków z mikroporów decydował o ilości węglowodorów dostępnych do biodegradacji [152]. Wykazano, że w środowisku możliwa jest także desorpcja WWA. W wyniku tego procesu związki te pojawiły się w wodach powierzchniowych i morskich z osadów dennych [176]. Desorpcję fenantrenu badano w warunkach nadkrytycznych w różnych temperaturach (40-60°C) oraz zmiennym ciśnieniu ($120\text{--}310 \cdot 10^5$ Pa). Zaobserwowano wzrost desorpcji z powierzchni cząstek zbieżny ze wzrostem rozpuszczalności i wzrostem ciśnienia [170, 200].

2.3.2. Biotyczne przemiany WWA

Biodegradacja polega na rozkładzie organicznych związków kompleksowych pod wpływem enzymów produkowanych przez mikroorganizmy [2, 94]. Rozkład węglowodorów mogą prowadzić zarówno czyste szczepy bakteryjne, jak i populacje mieszane, dla których pośrednie produkty mogą stanowić substraty dla innych. Biodegradację oprócz bakterii mogą prowadzić grzyby, promieniowce oraz niektóre cyjanobakterie i glony [201]. Ze względu na mechanizm działania mikroorganizmy można podzielić na dwie grupy: jedne wykorzystują węglowodory jako jedyne źródło węgla i energii, inne mają zdolność do przemian kometabolicznych. Wśród bakterii mających zdolność wykorzystywania węglowodorów jako źródło węgla i energii wymienia się następujące rodzaje: *Pseudomonas*, *Micrococcus*, *Alcaligenes*, *Aeromonas*, *Flavobacterium*, *Vibrio*, *Acinetobacter*, *Mycobacterium*, *Bacillus*, *Arthrobacter*. Zdolność tę posiadają grzyby, m.in.: *Candida*, *Saccharomyces*,

Fusarium, Penicillium, Aspergillus, Rhizopus i Geotrichum, promieniowce, takie jak: *Actinomyces, Nocardia, Streptomyces*, oraz glony: *Chlorella, Chlamydomonas, Scenedesmus i Phormidium* [2, 28, 71]. Przemiany WWA w procesie kometabolizmu możliwe są w warunkach tlenowych i beztlenowych [2]. Wiele mikroorganizmów jest zdolnych do rozkładu węglowodorów, ale mikroorganizmy zwykle nie są przystosowane do wykorzystywania węglowodorów w przemianach metabolicznych w momencie wprowadzenia ich do środowiska. Konieczne jest wyprodukowanie odpowiednich enzymów lub indukowanie zmian genetycznych, prowadzących do wytworzenia zdolności do metabolizowania związków aromatycznych. Czas trwania adaptacji mikroorganizmów do rozkładu węglowodorów zależy od składu i wielkości populacji, warunków środowiska i jest krótszy, gdy mikroorganizmy rozwijały się w ich obecności [94, 96].

Biodegradacja może zachodzić w warunkach tlenowych lub beztlenowych. Pierwszym etapem biodegradacji jest utlenienie pierścieni aromatycznych, podczas którego wykorzystywane są monooksygenazy. Prowadzi to do powstawania cis-dihydrodioli. Katalizatorem tych reakcji jest dioksygenaza. Produkty powstałe są przekształcane do pochodnej dihydroksylowej, następnie utleniane do katecholu. Jest on wykorzystywany przez dioksygenazy, które katalizują rozpad pierścienia aromatycznego. Dalsze przemiany metaboliczne mogą zachodzić na dwóch szlakach *orto* i *meta*. Szlak *orto* przebiega wtedy, gdy następuje pęknięcie pierścienia aromatycznego pomiędzy atomami węgla z grupami OII^- i polega na tworzeniu kwasu cis-mukonowego, a następnie acetylo-CoA włączanego do cyklu Krebsa. Przemiany na szlaku *meta* zachodzą natomiast wtedy, gdy rozerwanie pierścienia następuje pomiędzy atomem węgla z grupą OH^- a sąsiednim atomem węgla. W następstwie kolejnych przemian powstaje aldehyd octowy i kwas pirogronowy [2, 23, 168].

Przemiany biologiczne w warunkach środowiskowych mogą być hamowane przez obecność innych związków chemicznych, np. pestycydów i zanieczyszczeń nieorganicznych, takich jak metale ciężkie. Ponadto, jak wspomniano, proces adsorpcji WWA na cząstkach stałych materii organicznej może ograniczać dostępność węglowodorów dla mikroorganizmów [24, 25, 84]. Dlatego desorpcję zasorbowanych substratów lub rozpuszczanie rozpatruje się jako wstępny warunek biodegradacji, gdyż generalnie uważa się, że proces ten zachodzi w fazie ciekłej lub na granicy faz stałej i ciekłej. Bakterie metabolizują substraty w formie rozpuszczonej, a stopień degradacji zależy od stężenia [57, 134, 172]. Należy dodać, że WWA występują często jako rozpuszczone w niewodnej fazie ciekłej [32]. Szybkość degradacji fenantrenu i fluorantenu badano z wykorzystaniem osadów dennych. Stopień degradacji był proporcjonalny do stężenia WWA i stężenia biomasy. Szybkość degradacji badanych związków w fazie wodnej rosła w obecności osadów: fenantrenu średnio 2,8-krotnie, a fluorantenu - 3,7-krotnie. Stwierdzono, że istnieje możliwość degradacji WWA zasorbowanych na powierzchni osadów, gdyż, jak tłumaczono, sorpcja jest dwuetapowa: silna najpierw, a następnie wolna i właśnie ta wolna powoduje, że część WWA jest dostępna dla przemian biotycznych [134, 171]. Biodegradacja jest determinowana obecnością tlenu. Tę zależność wyznaczono podczas badań biodegradacji naftalenu, pirenu, antracenu,

benzo(a)antracenu i chryzenu w glebach o niskiej przepuszczalności. Wykazano, że zaadaptowane mikroorganizmy skuteczniej degradowały wymienione węglowodory w obecności tlenu niż przy jego braku. Po 160 dobach ubytek tych związków wynosił 75%. Należy jednak mieć na uwadze, że w warunkach naturalnych swobodnie dyfunduje tlen tylko do głębokości gleby wynoszącej 3 mm [121].

Wykazano, że stopień degradacji WWA zależy od obecności metali ciężkich w matrycy. Zależność pomiędzy WWA a niektórymi metalami badano w środowisku wodnym - w osadach dennych oraz w glebie. Wykazano, że istnieje liniowa korelacja pomiędzy zmianami stężenia WWA a metalami, takimi jak cynk, miedź i ołów [176]. Stwierdzono, że zwiększenie trwałości WWA w glebach w obecności cynku, ołowiu i kadmu należy tłumaczyć toksycznym oddziaływaniem tych metali na mikroorganizmy biorące udział w biodegradacji WWA [97]. Lazzari i współautorzy [84] opisują zależności pomiędzy stężeniami wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych i jonów rtęci, kadmu, ołowiu, cynku i miedzi w osadach ściekowych poddawanych kompostowaniu. Zanieczyszczenia występujące w kompostowanych osadach ściekowych są zazwyczaj silnie związane z matrycą organiczną, tworzącą z nimi odpowiednie układy kompleksowe lub adsorbującą je. Wyznaczono dodatnią korelację pomiędzy miedzią, kadmem, cynkiem, ołowiem a WWA o większej masie molowej, co sugeruje, że te związki były zaadsorbowane na matrycy organicznej. Odnotowano zarówno znaczącą dodatnią korelację między rtęcią a całkowitą zawartością WWA jak i poszczególnych węglowodorów. Oznacza to, że procesy rozkładu (ulatnianie i rozkład tlenowy) są w zasadzie możliwe dla wszystkich WWA, a szczególnie dla tych z mniejszą liczbą pierścieni, takich jak fenantren, fluoren i acenaftylen [84].

Wykazano, że biodegradacja zależy od obecności pożywek i kosubstratów oraz odpowiednich mikroorganizmów [156, 171]. Mikroorganizmy bowiem wykazują zróżnicowane możliwości degradacji poszczególnych związków. Przykładowo stwierdzono, że populacja degradowująca benzen różniła się od tej, która powodowała rozpad naftalenu [26]. Smith i współautorzy [152] badali biodegradację wybranych WWA w glebach, przy czym węglowodory pojedynczo dodawali do gleby piaszczystej oraz organicznej. W pracy wykazano, że wzbogacanie gleby bakteriami przyspieszało znacznie mineralizację fenantrenu i pirenu, ale nie miało wpływu na zmiany stężenia naftalenu. W przypadku fenantrenu czas rozpadu w jałowej glebie piaszczystej i organicznej wynosił odpowiednio 86 i 80 dob, natomiast po introdukcji bakterii uzyskano spadek czasu półtrwania do 3,6 i 3,1 doby. Gdy zastosowano mieszaną populację bakterii (4 gatunki), otrzymano gorsze efekty biodegradacji, co objawiało się dłuższym czasem rozpadu (6,6 i 8,7 doby) w porównaniu z wynikami uzyskanymi dla monokultur. Podobne efekty zaobserwowano dla pirenu, dla którego czas rozpadu wyznaczony dla kontrolnych gleb piaszczystej i organicznej spadł z 155 i 216 dob odpowiednio do 18 i 33 doby [152]. Wykazano, że istotną rolę w biodegradacji odgrywał rodzaj mikroorganizmów, a także forma, w jakiej prowadzono zaszczepianie osadów dennych. Osady denne zawierające WWA wprowadzono do dwóch reaktorów i 15-krotnie zasilano odpowiednio przygotowanymi populacjami bakterii: do jednego w postaci zawiesiny, a do drugiego w formie biofilmu. W drugim przypadku stopień degradacji po 10 tygodniach wy-

nosił 99%, podczas gdy w pierwszym nie przekraczał 77%. Autorzy wyjaśnili, że wynikało to z wysokiej aktywności mikroorganizmów tworzących biofilm. Szczególne efekty zaobserwowano dla małowcząsteczkowych węglowodorów [56]. Wyniki badań wskazują, że wielkość biodegradacji poszczególnych węglowodorów zależy od struktury związku, stopnia zaromatyzowania, stężenia i właściwości fizyczno-chemicznych [23]. Uważa się, że węglowodory o małej liczbie pierścieni szybciej podlegają biodegradacji. Do nich zalicza się naftalen, antracen i fenantren [100, 115, 135, 144]. Możliwy jest także mikrobiologiczny rozkład węglowodorów o bardziej skomplikowanej budowie. Warunkiem jednak tego procesu, który określany jest jako kometabolizm, jest obecność łatwo dostępnego źródła węgla [143].

Badania biodegradacji alifatycznych i aromatycznych węglowodorów pozwoliły na uszeregowanie analizowanych związków w kolejności malejącej podatności na degradację:

nisko molekularne n-alkany>fenantren>3-2 metylfenantren>średnio ciężkie alkany>alkany o długich łańcuchach>9 metylfenantren

Najwyższa skuteczność eliminacji tych związków wystąpiła podczas wstępnego okresu badań (15 dni) i wynosiła 35-70% w zależności od rodzaju związku: np. alkany były całkowicie degradowane w tym czasie [28]. Uważa się, że wielocząsteczkowe węglowodory są degradowane wtedy, gdy zutylizowane zostaną małowcząsteczkowe przez odpowiednie szczepy bakterii. Efektywność biodegradacji pojedynczego węglowodoru może zmieniać się w zależności od obecności innych WWA. Lecz wyniki uzyskiwane przez badaczy są zróżnicowane. Stosowane były zarówno czyste, jak i mieszane kultury bakterii, środowisko wodne, glebowe i osadowe oraz związki aromatyczne o różnym składzie i stężeniu. Wykazano, że w mieszaninie naftalenu, fenantrenu i pirenu obecność naftalenu stymulowała degradację pozostałych związków. Z kolei fenantren i piren nie miały wpływu na degradację naftalenu. Inne badania przytoczone w pracy [108] wskazywały, że duże stężenie naftalenu inhibowało biodegradację fenantrenu i fluorenu. Podobne interakcje odnotowano dla fluorantenu i fluorenu, które były rozkładane w osadach dennych, jeśli nie było w nich pirenu i benzo(a)pirenu [26]. Uwzględniając, że w środowisku węglowodory występują w postaci mieszanin, wpływ interakcji na biodegradację tych związków jest ważny i niezbędny dla rozpoznania przemian w ekosystemie.

Aktywność mikroorganizmów w środowisku beztlenowym zależy od warunków oksydacyjno-redukcyjnych. Bakterie redukujące azotany mogą rozwijać się, gdy potencjał przyjmuje wartości od zera do -200 mV. Przy potencjale od -100 do -300 mV następuje rozwój bakterii redukujących mangan(IV), żelazo(III) i siarczany, natomiast gdy spada do -400 mV, uaktywniają się bakterie metanogenne [81].

Intensywność biodegradacji WWA w procesach anaerobowych jest od 10- do 100-krotnie niższa niż w warunkach aerobowych [94]. Rozbieżności wynikają z udziału innych mikroorganizmów i różnych warunków procesu. Badania porów-

nawcze degradacji WWA w warunkach tlenowych oraz beztlenowych prowadzili McNally i współautorzy [108]. Czas degradacji fenantrenu i pirenu był 2-3-krotnie dłuższy w warunkach redukujących azotany. Wyznaczony w badaniach czas rozpadu dla warunków tlenowych i beztlenowych zamieszczono w tabeli 2. Jednocześnie sprawdzono efektywność degradacji z wykorzystaniem różnych mikroorganizmów i dowiedziono, że czas degradacji w obu warunkach może być także podobny [108]. Badania usuwania naftalenu, fenantrenu przez kultury redukujące azotany wykazały, że biodegradacja była wstrzymywana, kiedy środowisko ubożało się w azotany. W teście z węglem znaczonej wykazano, że poszczególne WWA były w różnym stopniu mineralizowane. Odzysk węgla włączanego w biomasę wynosił od 78 do 102%. Zaobserwowano niską asymilację fenantrenu, a wysoką dla węgla pochodzącego z naftalenu. Zatem kultury bakterii denitryfikacyjnych mogły asymilować wybrane WWA [143]. Badania Hutchinsa i współautorów [61] wykazały, że degradacja aromatycznych węglowodorów, np. benzenu, w warunkach beztlenowych była wolniejsza w warunkach metanogenezy niż w warunkach odpowiednich dla redukcji siarczanów. Podobne zależności stwierdzono dla naftalenu.

Dodatek siarczanów stymulował biodegradację badanych WWA zarówno w wodach, jak i osadach dennych. Obecność siarczanów korzystniej wpływała na efektywność procesu biodegradacji wielopierścieniowych węglowodorów w porównaniu z obecnością azotanów. Badania prowadzono w warunkach beztlenowych z udziałem mieszanej populacji bakterii w środowisku zanieczyszczonym substancjami ropopochodnymi. Zaobserwowano całkowitą degradację naftalenu i fenantrenu po 120-150 dniach inkubacji. W próbkach, do których wprowadzono (jako inhibitor) Na_2MoO_4 , degradacja badanych węglowodorów nie zachodziła. Stwierdzono, że bakterie redukujące siarczany mogły degradować naftalen i fenantren w stosunkowo długim czasie i w temperaturze charakterystycznej dla warunków mezofilowych [208]. Biodegradację WWA w osadach dennych w obecności siarczanów prowadzili Rothermich i współautorzy [145]. Badania prowadzono w anoksyicznych warunkach w obecności siarczanów z dodatkiem WWA z węglem znaczonej C_{14} . Po 95 dniach inkubacji stwierdzono utlenienie naftalenu. Osady monitorowano przez 1 rok, odtwarzając warunki *in situ*. W tym czasie degradowane były także wielkomolekularne związki, a wśród nich B(a)P. Generalnie, mniej rozbudowane węglowodory były wolniej usuwane niż o większym ciężarze cząsteczkowym. Dowodem przebiegu biodegradacji była nieznacząca zmiana poziomu WWA w osadach, do których wprowadzono inhibitory wzrostu bakterii redukujących siarczany [145]. Badania porównawcze szybkości degradacji WWA w warunkach metanogenezy oraz w warunkach redukujących siarczany lub azotany zarówno w środowisku glebowym, jak i w osadzie czynnym prowadzili Chang i współautorzy [24, 25]. Osady pobrano z oczyszczalni miejskiej oraz z oczyszczalni z zakładu petrochemicznego. Ze względu na szybkość degradacji w osadach miejskich badane węglowodory uszeregowano w następującej kolejności:

fenantren>piren>antracen>fluoren>acenaften

Dla osadów petrochemicznych natomiast szereg szybkości degradacji WWA wyglądał inaczej, a mianowicie:

acenaften> fluoren>fenantren>antracen > piren

Stopień degradacji badanych węglowodorów był niższy w osadzie komunalnym i zależał od składu mieszaniny węglowodorów i od warunków procesu biochemicznego. W warunkach zapewniających redukcję siarczanów biodegradacja była najbardziej efektywna, natomiast najwolniej zachodziła w warunkach redukcji azotanów [24, 25].

Badania degradacji WWA zwykle prowadzone są z wykorzystaniem takich matryc, jak woda destylowana czy gleba lub osady denne, do których wprowadzana jest znana ilość tych związków. Matryce te charakteryzują się zmiennym składem chemicznym i zróżnicowanymi właściwościami fizyczno-chemicznymi. Proces degradacji z wykorzystaniem mikroorganizmów często prowadzony jest z użyciem monokultur wstępnie zaadaptowanych do metabolizowania WWA, mimo że w środowisku takie warunki nie występują [21, 24, 26, 28, 37, 50, 56, 57, 121]. Ponadto biodegradację prowadzono przy różnej zawartości tlenu: w warunkach tlenowych lub beztlenowych oraz w różnych warunkach oksydacyjno-redukcyjnych. Parametry, takie jak czas inkubacji, temperatura, rodzaj dodawanych mineralnych pożywek, też nie były takie same [25, 108, 111, 136, 143-145]. Podsumowując, można stwierdzić, że proces biodegradacji WWA jest warunkowany wieloma czynnikami. Jego intensywność zależy z jednej strony od stężenia, właściwości fizyczno-chemicznych i rodzaju składników w mieszaninie WWA, a z drugiej - od warunków panujących w środowisku, zarówno naturalnych, jak i antropogennych.

3. WWA W ŚCIEKACH

Ścieki dopływające do oczyszczalni miejskich są mieszaniną ścieków bytowo-gospodarczych i przemysłowych. O obciążeniu ścieków miejskich WWA decyduje zarówno udział, jak i charakter ścieków przemysłowych. Głównym źródłem tych związków jest przetwórstwo i spalanie paliw. Ścieki koksownicze, petrochemiczne, hutnicze i pochodzące z przeróbki węgla wykazują najwyższe stężenia WWA. Na przykład stężenie 6 WWA w ściekach miejskich może przekroczyć 200 µg/l, a z zakładów krakingu nafty stężenia benzo(a)pirenu sięgały 3,6 mg/l. Zmienne stężenia WWA w ściekach wynikają nie tylko ze zróżnicowanego składu i udziału ścieków przemysłowych, lecz także z systemu kanalizacji doprowadzającej ścieki do oczyszczalni oraz warunków pogodowych. Ścieki deszczowe niosą ze sobą duży ładunek zanieczyszczeń ze spływu powierzchniowego, dlatego podczas deszczu stężenie WWA w kanalizacji ogólnospławnej może wzrosnąć nawet 100-krotnie [36, 207]. Określenie zakresu stężeń tych związków w samych ściekach bytowo-gospodarczych jest utrudnione ze względu na to, że nawet oczyszczalnie z małych jednostek osadniczych zawierają pewną ilość ścieków z małych zakładów przetwórczych (np. przemysłu spożywczego) i usługowych. Zgodnie z danymi literaturowymi [17], sumaryczne stężenie WWA w ściekach bytowo-gospodarczych sięgało 5 µg/l. W literaturze [85] często podaje się sumaryczną zawartość nieokreślonej liczby WWA, co utrudnia porównywanie wyników. Badania prowadzone w latach 70., 80. i 90. obejmowały oznaczanie zwykle tylko 6 związków, które znajdowały się na liście WHO.

W pracy [59] podano wyniki badań innych autorów, którzy oznaczyli stężenie WWA w ściekach bytowo-gospodarczych oraz miejskich z wysokim udziałem przemysłowych, a także dokonali porównania poziomu stężeń tych związków w ściekach podczas suchej i deszczowej pogody. Wyniki badań przytoczono w tabeli 3. W najnowszej literaturze natomiast jest niewiele prac dotyczących oceny zawartości WWA w ściekach, zwłaszcza bytowo-gospodarczych, a opublikowane dane są fragmentaryczne. Badania prowadzone w oczyszczalni skupiają się na osadach ściekowych, gdyż uważa się, że WWA są głównie tam skumulowane. Harisson i współautorzy podają [59], że około 95% WWA zawartych w ściekach jest zaadsorbowane na cząstkach zawieszin. W związku z tym większość WWA zawartych w ściekach powinna być z nich usunięta w procesie sedymentacji i ulec kumulacji

w osadach wydzielanych podczas tego procesu. Jednak w procesie sedymentacji usunięcie WWA ze ścieków jest zmienne i waha się od 20 do 80%. Stwierdzono także, że procesy chemiczne, jak np. koagulacja, prowadzone w oczyszczalniach ścieków mogą wpływać na zmiany stężeń WWA w fazach stałej i ciekłej [59].

Stężenia WWA w oczyszczalni ścieków badano także w aerozoluach z nadkomór napowietrzania. Obecność tych związków oznaczono we wszystkich sześciu badanych frakcjach o wielkości cząstek mieszczących się w zakresie od poniżej 0,5 do powyżej 7,2 μm . Procentowa ilość słabo lotnych związków znacznie wzrastała przy obniżaniu wielkości cząstek. Zważywszy, że ok. 95% cząstek znajdujących się w miejskim powietrzu to cząstki poniżej 3,3 μm , uważa się, iż zasorbowane WWA mogą być transportowane na duże odległości [85].

Uwzględniając doniesienia światowej literatury, odprowadzanie ścieków do odbiorników może stwarzać poważne zagrożenie zanieczyszczenia środowiska wodnego tymi związkami. Możliwość zanieczyszczenia wód polega na tym, że nawet w wysokim stopniu oczyszczone ścieki mogą zawierać pewne ilości WWA, które będą kumulować się w osadach dennych [19, 78, 176, 199]. Przykładowo w osadach rzecznych z terenu przemysłowego i rolniczego stężenia wynosiły odpowiednio: 300 i od 5 do 10 mg/kg. W osadach morskich stężenia wynosiły 100 mg/kg [78]. Panuje pogląd, że ścieki niedostatecznie oczyszczone są głównym źródłem zanieczyszczenia wód powierzchniowych. Nie bez wpływu na jakość wód pozostają także odcieki ze składowisk odpadów [161], wody deszczowe [102] i opadanie zanieczyszczeń stałych znajdujących się w atmosferze [18]. WWA obecne są także w wodach powierzchniowych z terenów nieskażonych (parki narodowe) [128]. Dla porównania w tabeli 3 przedstawiono przykładowe zakresy stężeń WWA w wodach powierzchniowych i podziemnych, odciekach składowiskowych oraz w osadach dennych.

Problem występowania WWA w wodach powierzchniowych ma duże znaczenie w przypadku ujmowania wód na cele wodociągowe. Eliminacja tych związków w procesach uzdatniania wody może sprawiać duże trudności. Konwencjonalne metody stosowane podczas przygotowania wody (koagulacja, sedymentacja, filtracja) należałoby uzupełnić o dodatkowe procesy zapewniające wysoką skuteczność usuwania WWA. Do nich zalicza się sorpcję czy też utlenianie chemiczne. W przypadku procesów chemicznych należy zwrócić uwagę na powstawanie pochodnych, które nie są oznaczane w rutynowych analizach. Ze względu na to, że nawet szeroko rozbudowany cykl przygotowania wody pitnej nie wyeliminuje całkowicie WWA, narażenie człowieka na ich spożycie jest wysokie [38, 163, 167].

W nieaktualnym już Rozporządzeniu Ministra Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa z 1991 r. maksymalne stężenie benzo(a)pirenu w ściekach odprowadzanych do wód i do ziemi wynosiło 2 $\mu\text{g/l}$. Jednakże polskie prawodawstwo nie nakładało obowiązku bieżącej kontroli tego wskaźnika w ściekach odprowadzanych do odbiorników [41]. Obecnie obowiązujące Rozporządzenie Ministra Środowiska z 2006 r. nie określa dopuszczalnych stężeń WWA w ściekach wprowadzanych do odbiorników ani stosowanych w rolnictwie [46]. Jednak według tego aktu prawnego węglowodory ze względu na „własności rakotwórcze i muta-

genne” należy zaliczyć do substancji szkodliwych, powodujących zanieczyszczenie wód, które powinno się ze ścieków eliminować.

TABELA 3

WWA w ściekach, wodach i osadach dennych oraz odciekach składowiskowych

WWA	Ścieki bytowe/ miejskie [59/104]	Ścieki deszczowe [59/104]	Wody powierzchniowe [102]	Wody podziemne [161]	Ocieki składowiskowe [104/162]	Osady dennie [103]	Osady dennie [56/5]	Osady dennie Morza Bałtyckiego [79, 129]
	µg/l	µg/l	10 ⁻³ µg/l	µg/l	µg/l	µg/kg	µg/kg	µg/kg
Naftalen	n.o./do 760	n.o.	119-677	0-0,243	do 2700/ do 0,7	84-196	0/30	n.o.
Acenaftylen	n.o.	n.o.	n.o.	0-1,058	n.o./0,1-2,3	98-523	n.o./30	n.o.
Acenaften	n.o.	n.o.	n.o.	0,005- 0,635	do 400/ do 3,2	92-291	n.o./50	n.o.
Fluoren	2,2-2,4/ 2,7-3,4	16,4	n.o.	0-7,308	n.o./0,2-0,6	84-98	320/4020	n.o.
Fenantren	n.o.	n.o.	30-70	0-0,517	n.o./do 2,3	98-929	n.o./230	45-1248
Antracen	n.o.	n.o.	1,7-3,8	0-3,738	n.o./0,02-2	96-422	560/180	7-153
Fluoranten	n.o.	n.o.	14	0-0,598	do 260/ 0,03-164	94-2027	1570/1770	7-115
Piren	1,8-2,0/ 2,6-3,1	16,1	3,3-19,6	0-0,016	n.o./do 0,8	94-3012	1520/4020	3-178
Benzo(a)antracen*	0,17-0,32/ 0,3-1,4	10,4	0,9-11,3	0-1,523	n.o./0,03-0,4	94-3230	n.o./240	16-75
Chryzen*	n.o.	n.o.	0,9-7,4	0-1,815	n.o./do 0,7	98-2660	n.o./150	14-129
Benzo(b)fluoranten*	0,11-0,20/ 0,53-0,87	9,9	1,0-3,1	0-0,569	n.o./0,01-1,8	94-4465	n.o./90	20-286
Benzo(k)fluoranten*	0,03-0,20/ 0,34-0,46	4,2	0,2-1,0	0-3,437	n.o./do 0,8	94-5035	n.o./110	20-304
Benzo(a)piren*	0,07-0,10/ 0,1-0,37	1,8	0,6-1,7	0-1,666	n.o./do 0,8	98-5733	560/200	14-134
Dibenzo(a,h)antracen*	n.o.	n.o.	1,3-1,6	0-2,594	n.o./do 1,2	196-3895	1020/0	2-164
Indeno(1,2,3,c,d)piren*	0,06-0,24/ 0,48-0,93	4,9	2,5-3,3	0-3,845	n.o./0,06-3,7	197-4500	n.o./330	10-183
Benzo(g,h,i)perylen*	0,07-0,22/ 0,12-0,48	3,8	2,1-3,1	0-0,154	n.o./do 3,8	2-4655	n.o./1000	3-367

n.o. - nie oznaczono, * - węglowodory kancerogenne

4. WWA W OSADACH ŚCIEKOWYCH

WWA gromadzone są w osadach ściekowych ze względu na silne powinowactwo do cząstek stałych. Zakres stężeń WWA w osadach ściekowych jest szeroki od kilku mikrogramów do kilkuset miligramów w przeliczeniu na kilogram suchej masy. Zawartość zależy nie tylko od rodzaju ścieków, lecz także od rodzaju osadu, tzn. od stopnia zmineralizowania substratu organicznego. Wyniki oznaczeń stężeń WWA w osadach podane w literaturze znacznie się różnią (niekiedy o rząd wielkości) [63, 130]. Najwyższe stężenia odnotowano w osadach pochodzących z oczyszczalni Górnego Śląska oraz z różnych oczyszczalni na terenie kraju. W tabeli 4 przedstawiono zakresy stężeń badanych WWA. W większości przypadków, opisywanych w literaturze, w osadach przefermentowanych obserwuje się wyższe stężenia WWA, natomiast najniższe stężenia oznacza się w osadach przesuszonych, pochodzących z poletek osadowych [12, 63, 130, 182, 196].

Zawartość WWA w osadach jest ściśle związana z występowaniem tych węglowodorów w ściekach i zależy od ich rodzaju i udziału ścieków przemysłowych i deszczowych. Uważa się, że w procesach oczyszczania ścieków, ze względu na wysokie powinowactwo tych związków do cząstek stałych, WWA powinny być w wysokim stopniu adsorbowane na powierzchni zawieszin i głównie oddzielane od ścieków w procesie sedymentacji [181]. Wymagania ochrony środowiska nakazują, aby osady ściekowe były poddawane procesom mineralizacji. Podczas stabilizacji osadów następuje zmniejszenie ilości substancji organicznych i organizmów patogennych, a jednocześnie wzrasta ich uwodnienie. Najczęściej stosowanymi procesami jest tlenowa lub beztlenowa stabilizacja biochemiczna [15]. Wykazano, że podczas tych procesów następują w nich zmiany zawartości WWA wynikające z przemian, jakim podlegają [70, 143, 203, 187, 191]. Przemiany te obejmują zarówno biodegradację, jak i transformacje bez udziału mikroorganizmów. Wśród przemian abiotycznych głównym procesem jest sorpcja i reakcje z innymi składnikami osadów prowadzące do powstawania pochodnych zwykle nieanalizowanych podczas eksperymentów. W trakcie tlenowej stabilizacji osadów zaobserwowano 3-krotny ubytek sumarycznego stężenia 16 WWA, czego przyczyną były prawdopodobnie procesy sorpcji i chemicznego utleniania [203].

W odniesieniu do procesu anacrobowego w literaturze można znaleźć zarówno prace opisujące biodegradację WWA w tych warunkach, jak i takie, które podają,

że procesy przemian tych związków mają charakter abiotyczny i prowadzą do kumulacji w osadach. Wyniki badań nad degradacją WWA w procesie anaerobowym Kirka i Lestera [70] wskazują, że podczas 32-dniowej inkubacji nastąpiły nieznaczące statystycznie zmiany zawartości antracenu, fluorantenu, pirenu, benzo(b)fluorantenu, beznzo(k)fluorantenu, chryzenu i benzo(a)pirenu zarówno w osadach aktywnych, jak i nieaktywnych biologicznie. Natomiast istotne obniżenie stężenia odnotowano dla benzo(g,h,i)peryleny i indeno(1,2,3,c,d)pirenu oraz koronenu w obu osadach [87].

TABELA 4

Zakresy stężenia WWA w osadach ściekowych, µg/kg

WWA	Osady surowe [63/130/182]	Osad czynny [63/182]	Osady recykulowane [63/130/182]	Osady przefermen- towane [63/182]	Osady odwod- nione [12/182]	Osady suszone na poletkach [63]
Naftalen	n.o./6-309/ 106-1087	n.o./181-273	n.o./73-93/ 178-870	n.o./415-1596	do 1040/ 91-260	n.o.
Acenaftylen	n.o./p.w./28-87	n.o./8-11	n.o./18-30/12-72	n.o./44-104	do 32/13-92	n.o.
Acenaften	n.o./5-72/45-113	n.o./11-29	n.o./50-56/28-99	n.o./210-519	31-429/ 27-61	n.o.
Fluoren	n.o./102-909/ 61-174	do 1500/ 12-21	do 5600/ 77-196/33-91	n.o./209-489	142-146/ 56-80	n.o.
Fenantren	do 8600/ 820-1760/ 176-363	1700-16 300/ 34-93	1900-43 800/ 250-405/ 85-305	do 21 600/ 511-1385	412-230/ 51-167	400-12 400
Antracen	do 600/ 52-292/52-292	do 3100/10-21	1400-7300/ 61-92/12-58	do 3700/79-340	62-655/ 41-55	400-6500
Fluoranten	4400-9800/ 108-685/ 100-282	2050-16 600/ 25-60	n.o./56-83/ 48-248	1500-1900/ 300-810	730-3120/ 118-173	2200-9800
Piren	3500-13 900/ 124-706/86-197	8300-9600/ 30-43	n.o./112-273/ 38-168	3700-3000/ 254-566	349-1761/ 89-97	2800-11 300
Benzo(a)antracen*	8300-11 700/ 29-155/25-66	6400-10 600/ 20-46	n.o./64-101/ 30-72	3800-9300/ 114-414	90-755/ 38-49	3700-16 400
Chryzen*	19 500-21 800 z trifenylenem/ 13-212/25-71	11 000-30 000/ 58-42	n.o./67-283/ 23-105	10 200-18 600/ 68-187	96-910/ 18-35	5100-20 000
Benzo(b)fluoranten*	9500-14 600/ 25-329/ 70-119 jako suma	11 400-24 100/ 31-58 jako suma	n.o./52-70/ 62-226 jako suma	5600-13 100/ 129-404 jako suma	297-1533/ 19/19-36 123-1119/ 28-37	7200-17 900 jako suma
Benzo(k)fluoranten*						
Benzo(a)piren*	12 300-24 400/ 17-275/27-40	3900-17 600/ 20-46	n.o./32-79/ 27-105	4300-8500/ 115-206	201-1751/ 21-34	4000-15 000
Dibenzo(a,h)antracen*	do 26 600/ 42 125/6-349	300-24 700/ 19-44	n.o./do 7/8-19	do 12 900/21-68	14-170/5-7	700-4200
Indeno(1,2,3,c,d)piren*	do 19 900/ 27-156/9-43	1400-13300/ 19-43	n.o./46-295/ 25-75	do 11 200/ 24-137	205-1429/ 14-17	600-4400
Benzo(g,h,i)perylen*	n.o./29-160/ 25-46	n.o./14-46	n.o./43-74/35-96	n.o./22-189	185-1034/ 15-19	n.o.

n.o. - nie oznaczano, p.w. - poniżej granicy wykrywalności, * - węglowodory kancerogenne

Na tej podstawie stwierdzono, że przemiany WWA wynikały głównie z przebiegu procesów, w których nie brały udziału mikroorganizmy [70]. Potwierdzenie dużego znaczenia przemian abiotycznych odnotowano podczas badań własnych, kiedy inkubowano osady nieaktywne biologicznie w warunkach anaerobowych przez 22 doby. Sumaryczne stężenie 16 WWA było po inkubacji niższe, od 31 do 71%, w porównaniu ze stężeniem początkowym. Stopień usunięcia badanych węglowodorów był wyższy dla tych związków, dla których współczynnik podziału oktanol/woda przyjmował wartości powyżej 7 [194].

Uważa się, że proces biologicznej degradacji zależy z jednej strony od właściwości węglowodorów, a z drugiej od warunków procesu, jakiemu poddawane są osady. Analizowano zależności pomiędzy wydajnością biodegradacji a poziomem potencjału oksydacyjno-redukcyjnego, temperaturą, odczynem, występowaniem dodatkowego źródła węgla, a także innych związków, jak np. substancji powierzchniowo czynnych zwiększających dostępność dla mikroorganizmów czy metali ciężkich [25, 26, 108, 143, 193, 202].

Niektóre badania wykazują możliwość biodegradacji WWA w obecności bakterii redukujących azotany, lecz tylko związków 4-pierścieniowych [108]. Wyniki badań Changa i współautorów [25] wykazały, że szybkość biodegradacji w warunkach charakterystycznych dla procesu denitryfikacji była niższa w porównaniu z ubytkiem WWA w warunkach odpowiednich dla generowania metanu lub redukcji siarczanów. Badania rozkładu WWA w warunkach redukujących siarczany prowadzone przez Coatesa [26] również nie dały jednoznacznej odpowiedzi. Dla naftalenu i fenantrenu stwierdzono całkowitą biodegradację, a dla fluorantenu i fluorenu rozkład uwarunkowany był obecnością pirenu i benzo(a)pirenu. Istnieje przypuszczenie, że stopień degradacji w różnych warunkach oksydacyjno-redukcyjnych zależy od składu węglowodorów obecnych w substratach. Duże znaczenie ma także fakt, czy degradacja zachodzi z udziałem mieszanej populacji powszechnie występującej w środowisku lub też monokultur. Większość badań dotyczących tego problemu była prowadzona z wykorzystaniem monokultur, jednak taka sytuacja w środowisku naturalnym nie występuje. W badaniach własnych polegających na określeniu zmian WWA w osadach przechowywanych w warunkach beztlenowych z dodatkiem siarczanów lub azotanów stwierdzono, że następowało zwiększenie efektywności degradacji tylko 3- i 4-pierścieniowych węglowodorów. Ponadto na zmiany WWA miało wpływ stężenie związków organicznych łatwo przyswajalnych [196].

Badania prowadzone w celu określenia przemian WWA w procesie beztlenowym opisane w literaturze polegały na oznaczeniu stężenia tych związków przed i po procesie, a wyniki podawano w odniesieniu do zawartości suchej masy. Pomijano natomiast stężenie WWA w cieczach nadosadowych. Należy podkreślić, że podczas procesu fermentacji ma miejsce ubytek suchej masy osadu [14, 60]. Dlatego badania przemian WWA w tym procesie powinny uwzględniać stężenie tych związków w obu fazach oraz ubytek suchej masy. Zawartość WWA w cieczach nadosadowych może mieć znaczenie przy obiegach zamkniętych, kiedy są one zwracane do ciągu technologicznego oczyszczania ścieków [186, 197].

W literaturze brakuje informacji dotyczących oddziaływania polielektrolitów organicznych stosowanych w celu intensyfikacji procesu odwadniania na WWA.

Wiadomo jedynie, że niektóre rozpuszczalniki organiczne mogą wpływać na wzrost rozpuszczalności WWA, a przez to zwiększać dostępność dla mikroorganizmów [207]. Nie wiadomo, czy do tej grupy związków należą także polielektrolity i czy proces odwadniania wpływa dodatnio na sorbowanie się oprócz innych zanieczyszczeń także i hydrofobowych WWA. Ponieważ literatura nie podaje informacji na ten temat, uzasadnione wydawało się więc przeprowadzenie badań nad zmianami stężeń WWA w fazie stałej i ciekłej podczas procesu odwadniania osadów.

W przypadku ustabilizowanych osadów ściekowych najważniejszym problemem stało się ich zagospodarowanie. Właściwie prowadzona biochemiczna stabilizacja osadów powinna tak przygotować osady, aby umożliwić wykorzystanie zawartych w nich substancji odżywczych oraz makro- i mikroelementów [51, 127, 151, 173]. Równocześnie należy zapobiec wtórnemu skażeniu środowiska przez wprowadzanie osadów zawierających mikrozanieczyszczenia, a wśród nich WWA. Związki te mogą być bowiem dostępne dla roślin i stwarzać zagrożenie dla zwierząt i ludzi [87, 88, 92, 126, 153]. Uwzględniając, że w Polsce osady ściekowe są w większości przypadków deponowane na składowiskach, gdzie zachodzi dalszy powolny proces mineralizacji, uważa się, że podczas tych procesów WWA mogą być uwalniane z matrycy organicznej, na której wcześniej zostały zasorbowane. We wcześniejszych badaniach wykazano, że narażenie składowanych osadów przemysłowych na opady atmosferyczne umożliwiało migrację tych mikrozanieczyszczeń zaadsorbowanych na najdrobniejszych cząstkach substancji stałych do infiltrującej wody [178, 183, 184].

Potwierdzono, że w warunkach tlenowych zachodzi rozkład WWA, lecz wyniki badań opisane w literaturze dotyczą głównie gleby i w większości przypadków węglowodorów ropopochodnych. Przemiany WWA w osadach składowanych narażonych na działanie czynników środowiskowych mają duże znaczenie w zanieczyszczeniu gleby, wód oraz powietrza. Wynika to z faktu, że WWA ulatniające się ze składowanych osadów mogą przemieszczać się na dalekie odległości, a w procesie infiltracji wód opadowych - zanieczyszczać wody i glebę, co przy potencjalnym działaniu mutagennym i kancerogennym w stosunku do człowieka ma istotne znaczenie. Jednocześnie w osadach zachodzą przemiany WWA prowadzące do ich rozkładu. Wcześniejsze badania wykazały, że trwałość WWA w osadach przechowywanych w warunkach tlenowych zależy od temperatury i dostępności światła. Badane węglowodory były bardziej trwałe w warunkach ograniczonego dostępu światła i w niższych temperaturach, co związane jest z ograniczoną działalnością mikroorganizmów [180, 182]. Wyniki badań nad zmianami WWA znacznie się różniły, gdy eksperyment prowadzono bez i z dodatkiem wzorcowej mieszaniny tych związków. Procesy degradacji tych związków zachodziły wolniej i z niższą intensywnością w osadach niewzbogacanych mieszaniną standardową WWA. Jest to związane z sorpcją WWA na cząstkach osadów, dlatego uważa się, że mogą pozostawać w stanie nierozłożonym w środowisku, co ma szczególne znaczenie przy przyrodniczym zagospodarowaniu [182, 196]. Zatem celowe wydaje się, z punktu widzenia zagrożenia zanieczyszczenia środowiska WWA, podjęcie badań dotyczących zmian zawartości WWA w osadach, które w praktyce kierowane są na składowiska.

5. WWA W GLEBACH

Zanieczyszczenia przemysłowe, paliwa samochodowe, a także ścieranie się nawierzchni dróg oraz opon samochodowych uważane są za podstawowe źródło zanieczyszczenia atmosfery i gleby wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi. Dotyczy to zwłaszcza obszarów aglomeracji miejsko-przemysłowych, terenów położonych w pobliżu trakcji komunikacyjnych, zakładów przeróbki paliw czy przy stacjach benzynowych. Obserwuje się tam dużą kumulację WWA w powierzchniowej warstwie gleby [73, 98, 120, 137, 149, 164]. Związki te mogą dostawać się do gleb także z opadami atmosferycznymi, spływem powierzchniowym oraz z osadami ściekowymi i kompostami organicznymi stosowanymi w rolnictwie. W tabeli 5 przedstawiono przykładowe zakresy stężeń WWA odnotowane w glebach przez różnych autorów.

Badania zawartości WWA w glebach z terenu katowickiego wykazały, że w pobliżu szlaków komunikacyjnych zakres stężeń zmienił się od 233 do 12 760 $\mu\text{g/kg}$, natomiast gleb oddalonych od szlaków komunikacyjnych od 62 do 2827 $\mu\text{g/kg}$. Wartość przeciętna dla terenów położonych w pobliżu dróg wynosiła 1804 $\mu\text{g/kg}$ i była ponad 4-krotnie wyższa niż dla terenów odległych od źródeł emisji (396 $\mu\text{g/kg}$). W glebach zanieczyszczonych w najwyższym stopniu występowały: fluoranten, benzo(a)antracen, chryzen i piren, natomiast w niezanieczyszczonych - fenantren, benzo(a)antracen i chryzen. W glebach pochodzących z województwa lubelskiego zakres odnotowanych stężeń był węższy zarówno dla gleb niezanieczyszczonych (81-645 $\mu\text{g/kg}$), jak i gleb pochodzących z terenów przemysłowych (70-2787 $\mu\text{g/kg}$) [98]. Badania WWA w próbkach gleb pochodzących ze stacji paliw oraz z terenu Poznania wykazały duże, sięgające wartości 1 g/kg, stężenia sumy tych związków. Duże stężenia WWA zaobserwowano także w glebach pochodzących z ogródków działkowych [149]. W glebach dawnego województwa częstochowskiego stwierdzone stężenia 13 węglowodorów wahały się od 156 do 2763 $\mu\text{g/kg}$. Mniejsze stężenia odnotowano dla gleb lekkich o małej zawartości próchnicy, natomiast największe w glebach pobranych z terenów narażonych na zanieczyszczenia przemysłowe [137].

Wyniki oznaczeń WWA w glebach można odnieść do wytycznych zaproponowanych przez Instytut Uprawy i Nawożenia w Puławach. Jako kryterium oceny stanu zanieczyszczenia gleb w Polsce przyjęto sumę zawartości 13 WWA, spośród

16 wskazanych przez EPA. Pomija się najbardziej lotne: naftalen, acenaftylen i acenaften. Zakres stężeń tych związków w glebach użytków rolnych z terenów nienarażonych na zanieczyszczenie wynosi od 5 do 30 lub 40 µg/kg w zależności od rodzaju WWA. Wytyczne te podają także zakresy stężeń WWA w powierzchniowej warstwie gleb odnoszące się do tzw. gleby średniej, zawierającej 2% substancji organicznej [138].

TABELA 5

WWA w glebach, µg/kg

WWA	Teren							
	Miejski [73]	n.p.i.	Narażony na zanieczyszczenia przemysłowo-komunikacyjne [182]			Rolniczy [182]		
	Gleby							
	n.p.i.	Piaszczyste [126]	Leśne	Piaszczyste	Gliniaste	Leśne	Piaszczyste	Gliniaste
Naftalen	0,001-1,4	2,7-4,3	84-92	12-27	24-67	8-11	0,5-0,6	2,0-5,6
Acenaftylen	0,014-0,274	13,0-17,3	99-108	101-108	19-104	7-10	9-10	10-21
Acenaften	0,189	10,1-11,2	36-45	6-7	19-37	2-5	0,2-0,3	0,9-2,3
Fluoren	0,017-0,564	0-3,6	302-363	73-131	36-54	42-52	1,1-1,8	2,9-20,0
Fenantren	0,001-0,278	0,8-1,2	87-95	5-36	61-168	27-33	0,5-1,8	3,5-7,3
Antracen	0,001-0,525	0,1	146-160	32-72	63-82	25-28	0,9-1,0	3,5-7,4
Fluoranten	0,001-0,383	0,2-2,4	399-454	208-259	170-261	129-137	0,6-3,3	8,5-22,2
Piren	0,001-0,837	0-2,2	302-344	158-214	137-218	81-99	1,7-2,6	6,0-12,7
Benzo(a)antracen*	0,112-0,114	1,1-1,5	358-409	71-110	96-149	65-74	1,1-2,1	7,0-11,1
Chryzen*	0,002-0,098	1,0-1,8	789-874	355-536	246-635	295-317	3,6-7,6	22,2-47,7
Benzo(b)fluoranten*	0,0003-0,041	1,6-3,6	373-413	111-172	145-231	91-109	2,4-3,3	13,4-17,9
Benzo(k)fluoranten*	0,003-0,485	1,1-1,5	276-299	85-110	164-250	68-76	3,0-4,1	6,6-13,3
Benzo(a)piren*	0,001-0,008	1,4-2,2	362-411	104-171	129-182	87-94	2,6-2,8	4,8-14,9
Dibenzo(a,h)antracen*	0,002	1,0-2,2	299-387	78-110	284-358	78-80	2,9-6,5	6,4-13,9
Indeno(1,2,3,c,d)piren*	p.w.	1,6-2,3	251-348	68-99	146-199	51-70	1,8-2,5	7,0-11,5
Benzo(g,h,i)perylene*	0,002-0,010	0,6-0,8	401-422	88-153	198-293	70-74	2,8-3,7	7,0-13,3

n.p.i. - nie podano informacji, p.w. - poniżej granicy wykrywalności, * - węglowodory kancerogenne

WWA pozostające w glebie mogą ulegać procesom rozkładu biologicznego i fizykochemicznego. Uważa się, że zakres i szybkość tych procesów zależą od właściwości zarówno węglowodoru, jak i właściwości gleby oraz innych czynników środowiskowych. Przemiany biotyczne uwarunkowane są czynnikami naturalnymi, takimi jak warunki geograficzne i sezonowe, oraz właściwościami fizyczno-chemicznymi gleb, które decydują o rozwoju mikroorganizmów (np. temperatura, wilgotność, odczyn, materia organiczna) [99, 154]. Z kolei ich aktywność zależy od czynników antropogennych, wśród których należy wymienić zanieczyszczenie np. metalami ciężkimi, związkami organicznymi [7].

Spośród abiotycznych procesów rozkładu wymienia się chemiczne utlenianie i fotoutlenianie. Są to procesy charakterystyczne dla wierzchniej warstwy gleby

(do 3 mm) [121]. Ważną rolę przypisuje się procesowi sorpcji prowadzącemu do trwałego związania tych związków w glebie. Spośród badanych właściwości gleby najistotniejsza jest zawartość fazy organicznej [95, 205].

Niezależnie od pochodzenia gleby (rejonu rolnicze, przemysłowe) zawartość WWA była wyższa w glebie, która charakteryzowała się większą zawartością substancji organicznych. Wynikało to z sorpcji tych związków na cząstkach organicznych. Sorpcja miała znaczący wpływ na zatrzymanie WWA, a więc ograniczone było ich ulatnianie oraz biodostępność dla mikroorganizmów i roślin [95]. Obniżenie stężenia WWA w glebie może także wynikać z ich wymywania w głębsze warstwy i/lub do wód podziemnych. Jednak w pracach [48, 57, 72] podaje się, że w ogólnym bilansie węglowodorów w glebie znaczenie tego procesu jest znikome ze względu na silną sorpcję i względnie niską rozpuszczalność w wodzie. Spośród wymienionych procesów abiotycznych, którym podlegają WWA, sorpcja i ulatnianie uważane są za najistotniejsze. Właściwie największe znaczenie przypisywane jest sorpcji zwłaszcza przez cząstki materii organicznej. Uważa się jednakże, że w odpowiednich warunkach niskiej wilgotności gleby sorpcja może zachodzić na cząstkach mineralnych gleby. Ulatnianie zaś dotyczy jedynie WWA o małej masie cząsteczkowej. Zawartość WWA w glebach jest więc wypadkową procesu kumulacji oraz procesów ich rozkładu.

Panuje pogląd, że na aktywność przemian mikrobiologicznych może mieć wpływ obecność innych zanieczyszczeń. Wzajemne interakcje pomiędzy obecnością wybranych metali ciężkich a trwałością WWA prowadziły Maliszewska-Kordybach i Smreczak [97]. Doświadczenie polegało na wprowadzeniu do gleby piaszczystej mieszaniny czterech węglowodorów oraz soli takich metali, jak: cynk, ołów i kadm. Na podstawie pomiarów intensywności oddychania, aktywności enzymatycznej i liczebności bakterii autorki wykazały, że sole tych metali oddziaływały toksycznie na mikroorganizmy, co było powodem zwiększenia trwałości WWA. Hamujący wpływ metali na aktywność mikroorganizmów i pośrednio na ubytek WWA był szczególnie widoczny w początkowej fazie doświadczenia. Dotyczył jednak tych związków, które są bardziej podatne na biodegradację, tj. 3-pierścieniowych - fluorenu i antracenu. W odniesieniu do 4-pierścieniowych (pirenu i chryzenu) oddziaływanie ujawniło się w późniejszym okresie badań. Strat WWA autorki nie łączyły z ulatnianiem, fotodegradacją czy sorpcją [97].

Potencjalne zagrożenie zanieczyszczenia gleb przez WWA istnieje podczas przyrodniczego wykorzystania osadów [148, 175, 190, 195]. Obecnie ten sposób zagospodarowania osadów prawnie obwarowany jest jedynie poziomem skażenia osadów przez metale ciężkie i organizmy patogenne [43]. Dotychczas nie wprowadzono klauzuli prawnej dotyczącej dopuszczalnych stężeń WWA w osadach przeznaczonych dla rolnictwa.

W krajach należących do Unii Europejskiej planuje się wprowadzenie poprawek do Dyrektywy osadowej (86/278/EWG) obejmujących toksyczne związki organiczne, m.in. WWA, ustalając wartość dopuszczalną sumy stężeń 11 WWA wynoszącą 6 mg/kg s.m. [40, 55].

Istotne jest więc określenie dynamiki zmian stężeń WWA w osadach, które teoretycznie mogłyby być stosowane w rolnictwie. Oddziaływanie osadu ściekowego na środowisko glebowe jest wielokierunkowe, uzależnione z jednej strony od składu osadów, a z drugiej od warunków, jakie panują w glebie (temperatura, wilgotność, dostęp tlenu, obecność metali ciężkich). Badania nad wpływem nawożenia gleb osadami na aktywność dehydrogenaz prowadzili Baran i współautorzy [7]. Autorzy stwierdzili, że użyźnianie gleby osadem zawierającym WWA stymulowało aktywność dehydrogenaz, lecz tylko przy dawkach osadu wynoszących 75 i 150 Mg/ha. Przy wyższych dawkach osadu otrzymano ujemną zależność pomiędzy aktywnością dehydrogenaz a zawartością WWA w glebie (wzrost zawartości WWA w glebie był proporcjonalny do dawki osadu). Zatem przy wysokich dawkach osadu w wyniku rozkładu materii organicznej następowało uwalnianie WWA, które mogły oddziaływać toksycznie na mikroflorę. Autorzy stwierdzili, że WWA mogły stanowić źródło węgla i energii dla obecnych w glebie mikroorganizmów. Związki te były stopniowo uwalniane z matrycy (desorpcja biologiczna) i dlatego w czasie trwania doświadczenia zaobserwowano obniżanie się aktywności enzymatycznej [7]. Wpływ nawożenia kompostem organicznym badała Maliszewska-Kordybach [95]. W wyniku zmian zawartości substancji organicznych i kwasowości gleb po wprowadzeniu osadów autorka zaobserwowała zwiększenie ubytku fluorenu i pirenu, lecz tylko w początkowym okresie badań. Ogólna szybkość rozkładu badanych węglowodorów jednak nie zmieniała się istotnie, poza chryzenem, dla którego trwałość wzrastała równoległe ze wzrostem dawki kompostu. Stwierdzono, że dodawanie nawozu organicznego może jednocześnie stymulować rozwój mikroflory zdolnej do rozkładu WWA i wpływać na zwiększenie sorpcji tych związków przez substancje organiczne. W początkowym okresie mógł następować wzrost aktywności mikroorganizmów degradujących fluoren i piren. W późniejszym czasie natomiast prawdopodobnie wzrastało wiązanie WWA. Również w badaniach cytowanych przez Maliszewską-Kordybach inni autorzy nie uzyskali stymulacji biodegradacji po wprowadzeniu substancji organicznych. W większości przypadków dodatek nawozów organicznych nie wpływał na proces rozkładu WWA lub go nawet zmniejszał [95]. Znalazło to potwierdzenie w badaniach biodostępnych form niektórych WWA w glebie lekkiej z dodatkiem osadów ściekowych. Stwierdzono, że wprowadzenie osadu zawierającego materię organiczną do gleby wpływało na zwiększenie trwałości tych związków w glebie i na obniżenie dostępności dla mikroorganizmów, czego przyczyną była sorpcja [9].

Wprowadzanie osadów do gleb stwarza pośrednie zagrożenie dla zwierząt i człowieka, gdyż związki te mogą być pobierane przez korzenie roślin. W pracach [87, 88] podano, że transport WWA przez korzenie do części naziemnych jest możliwy jedynie w odniesieniu do 2- i 3-pierścieniowych, natomiast 4-, 5- i 6-pierścieniowe kumulowane są na powierzchni korzeni.

Badania zawartości WWA w roślinach pochodzących z gleb nawożonych osadem wykazały wzrost zawartości WWA w ziarnie kukurydzy, a w liściach wikliny był proporcjonalny do dawki osadu. WWA o małej masie cząsteczkowej charakteryzowały się najwyższymi stężeniami, ale wykazano także obecność węglowodorów o dużej masie, lecz w stężeniach niższych. Stwierdzono również spadek

wartości współczynnika biokoncentracji WWA. Wraz ze wzrostem materii organicznej wprowadzanej z osadami spadała biodostępność węglowodorów dla badanych roślin. Wskazano na zależność intensywności pobierania WWA przez rośliny od rozpuszczalności w wodzie. Węglowodory o stosunkowo większej rozpuszczalności mogły łatwiej wnikać do korzeni i migrować do górnych części roślin. Z kolei słabiej rozpuszczalne charakteryzujące się zdolnością do sorbowania były trudniej dostępne dla roślin [126].

6. OZNACZANIE JAKOŚCIOWO-IŁOŚCIOWE WWA

W Polskich Normach dotyczących analiz chemicznych osadów i gleby nie podaje się metodyki oznaczania WWA. W odniesieniu do ścieków jako metodykę referencyjną do oznaczania tych związków wymienia się metodę IPLC z detekcją fluorescencyjną [46]. Obejmuje ona analizę 15 związków i odnosi się do oznaczania WWA w wodzie [132]. Jest to jednak procedura nieobowiązująca, dlatego w laboratoriach, gdzie wykonuje się analizy WWA, stosuje się metodykę opartą na doniesieniach literaturowych, własnych doświadczeniach oraz dostępnej aparaturze. Stosuje się niejednolity sposób zarówno przygotowania próbek, jak i oznaczeń jakościowo-ilościowych. Dlatego wyniki tych badań są często rozbieżne i niemożliwe do porównania. Otrzymuje się różną wydajność ekstrakcji WWA z matrycy, analizowane są wybrane związki, stosowane są techniki chromatograficzne o zmiennej wykrywalności, dokładności i precyzji [11, 13, 27, 34, 53, 80, 107, 146, 198]. Należy podkreślić, że ścieki i osady ściekowe są trudnym materiałem analitycznym ze względu na znaczne zróżnicowanie składu chemicznego i właściwości fizycznych [14].

Z tych powodów badania nad zmianami zawartości WWA w ściekach i osadach ściekowych poprzedzono ustaleniem sposobu postępowania przy przygotowaniu próbek do oznaczania ilościowego tych związków. Oznaczanie WWA w próbkach środowiskowych prowadzone jest w kilku etapach, obejmujących szereg operacji jednostkowych, które mają wpływ na dokładność wykonywanych pomiarów. Znaczenie mają:

- właściwy pobór próbek i ich utrwalanie,
- wydzielenie matrycy organicznej,
- wyizolowanie WWA z matrycy organicznej,
- identyfikacja ilościowa wybranych WWA [1, 65, 118, 122, 141, 146, 149].

Sposób poboru próbek zależy od rodzaju materiału badawczego. I tak, do oznaczania zawartości WWA w ściekach i osadach z oczyszczalni ścieków pobiera się próbki średniodobowe. W cytowanej literaturze do badań nad przemianami WWA w tych materiałach próbki pobierano jako jednorazowe. Dla wód i ścieków istotna jest obecność i ilość zawiesiny [53, 189]. W celu oddzielenia cząstek zawieszonych stosuje się więc filtrację (także żelową), wirowanie, ultrafiltrację i dializę [118]. Należy jednak mieć na uwadze, że tendencja do sorbowania się WWA jest znaczą-

ca i oddzielenie mechaniczne zawiesiny może spowodować duże straty tych związków. Stosowany sposób poboru gleby przy określaniu stężenia WWA był zbliżony z warunkami określonymi przy poborze próbek do badań właściwości fizyczno-chemicznych [76]. Ważną operacją jest utrwalanie próbek oraz warunki ich przechowywania do momentu wykonania oznaczenia. Udowodniono, że przechowywanie próbek przez 2 doby powodowało spadek zawartości fluorantenu i chryzenu, oznaczanych w wodzie, o odpowiednio 5 i 8%. Powodem tego była adsorpcja na ściankach naczyń, w których dokonywano poszczególnych operacji przygotowawczych [53, 198]. Dlatego w przypadku, kiedy oznaczenie WWA nie może być wykonane bezpośrednio po poborze próbek, zaleca się ich utrwalanie. Do tego celu można użyć np. chloroformu, acetonitrylu, metanolu czy tiosiarczanu sodu, a następnie zamrozić próbki do temperatury -20°C lub przechowywać w temp. $2-4^{\circ}\text{C}$ bez dostępu światła. W przypadku próbek stałych często prowadzi się suszenie przez dodanie środka higroskopijnego lub suszenie w temperaturze podwyższonej lub otoczenia. Jednak w przypadku ogrzewania należy liczyć się ze stratami lotnych węglowodorów. Materiały stałe wymagają wydzielenia próbki reprezentatywnej lub o odpowiedniej granulacji, co można uzyskać przez ćwiartowanie, kwartowanie lub analizę sitową [118]. Wydzielenie matrycy organicznej prowadzi się najczęściej metodą ekstrakcji rozpuszczalnikiem organicznym w aparacie Soxhleta, wspomaganą ultradźwiękami lub mikrofalami, oraz za pomocą strumienia gazu, płynem w stanie nadkrytycznym albo za pomocą membran półprzepuszczalnych. Do izolacji WWA stosowana jest także ekstrakcja do fazy stałej (SPE). Kolejną operacją jest oczyszczanie ekstraktów z użyciem tlenku glinu, żelu krzemionkowego, Florisilu lub przez dodanie aktywowanej miedzi czy metalicznej rtęci [27, 34, 74, 75, 118].

Do identyfikacji jakościowo-ilościowej tych związków obecnie najbardziej rozpowszechnione są: wysokosprawna chromatografia cieczowa (HPLC) oraz kapilarna chromatografia gazowa (CGC). Technikę HPLC stosuje się do analizy złożonych próbek, zawierających nielotne wielkocząsteczkowe węglowodory o zróżnicowanej hydrofobowości. Do rozdzielania mieszanin przedmiotowych węglowodorów stosowana jest ciecz jako faza ruchoma. Skład fazy ciekłej i stacjonarnej zależy od składu badanych próbek oraz rodzaju oddziaływań, jakie należy wykorzystać do separacji. Oznaczanie prowadzi się w układzie faz odwróconych C_{18} na ogół w temperaturze $40-65^{\circ}\text{C}$ (podwyższenie temperatury poprawia skuteczność rozdziału) [118].

Do identyfikacji ilościowej stosowane są detektory fluorescencyjne oraz detektory absorpcyjne. Działanie tych pierwszych polega na pomiarze intensywności światła o określonej długości fali charakterystycznej dla danego związku. Pozwala to na oznaczanie WWA w ekstrakcie w ilościach pikogramowych. Ponadto odpowiedni dobór warunków wzbudzenia i emisji umożliwia oznaczanie składników nierozdzielonych. Są to detektory, które uważane są za najbardziej czułe i selektywne w identyfikacji WWA, zwłaszcza gdy występują one w niskich stężeniach [86]. Jednak przy zastosowaniu tej techniki istnieje zwykle konieczność wymiany rozpuszczalnika. Ekstrakty z matrycy prowadzi się zwykle z użyciem rozpuszczalnika średniopolarnego (np. chlorek metylenu), a do chromatografu należy wprowa-

dzić ekstrakt w rozpuszczalniku o wysokiej polarności (np. w acetonitrylu). Odparowanie ekstraktu do sucha i wymiana rozpuszczalnika może być źródłem dodatkowego błędu [11]. Detektory absorpcyjne są mniej dokładne i pozwalają jedynie na oznaczenie WWA w ilościach nanogramowych. Metoda HPLC charakteryzuje się wysoką sprawnością, dobrą rozdzielczością i stosunkowo krótkim czasem analizy.

Współczesna chromatografia gazowa polega na zastosowaniu kapilarnych kolumn, do których wprowadza się ekstrakty za pomocą dozownika. Metoda ta odznacza się najwyższą zdolnością rozdzielczą, a kolumny z wypełnieniami o dużej stabilności termicznej pozwalają na rozdzielenie około 150 związków. W połączeniu z chromatografem najczęściej występuje detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID), detektor wychwytu elektronów (ECD) lub spektrometr masowy (MS) [147]. Detektor FID może służyć do badań ilościowych tylko po zidentyfikowaniu poszczególnych związków w wystarczającym stopniu oddzielonych od substancji przeszkadzających. Spektrometr masowy pozwala na dokładne oznaczenie ilościowe WWA dzięki wyposażeniu w bibliotekę widm. Dostarcza informacji jakościowej w postaci widma masowego, charakterystycznego dla konkretnego węglowodoru. Nierzadko widma masowe kilku związków, zróżnicowanych pod względem budowy i właściwości, są podobne, co utrudnia prawidłową identyfikację (np. B(b)F i B(k)F). Dlatego w analizie techniką GC-MS identyfikacja poszczególnych związków wymaga zgodności widma masowego i czasu retencji. Zaletą tego połączenia jest to, że ilość związków rozdzielonych może być nawet 10-krotnie większa niż przy HPLC [11]. Granica wykrywalności połączenia GC i MS pozwala na oznaczanie WWA w ilościach nano- i pikogramowych. Stosowana jest także do oznaczania pochodnych WWA [13]. Do identyfikacji WWA można wykorzystywać także spektroskopię Shpol'skiego. Zwłaszcza selektywna i czuła jest unowocześniona wersja tej metody, polegająca na zastosowaniu laserowego źródła wzbudzenia. Detekcji poszczególnych związków dokonuje się w ich widmie fluorescencyjnym przy charakterystycznych długościach fali. Ma to szczególne zastosowanie do oznaczania izomerów WWA bez wcześniejszego specjalnego oczyszczania czy frakcjonowania ekstraktów [112].

O wyborze sposobu przygotowania próbek pobranych ze środowiska i techniki oznaczania jakościowo-ilościowego WWA decydują: zakres stężeń badanych związków, skład fizyczno-chemiczny matrycy oraz dostępna aparatura. Ze względu na niskie stężenia WWA, szczególnie w wodach i niekiedy w glebie czy osadach dennych, a także obecność innych substancji organicznych w znacznie wyższych stężeniach niż WWA, dobór metodyki oznaczania tych związków jest często skomplikowany.

W opracowaniu metodyki oznaczania związków organicznych ważną rolę odgrywają materiały odniesienia. Rozróżnia się następujące rodzaje tych materiałów: pierwotny materiał odniesienia (PRM), certyfikowany materiał odniesienia (CRM) i laboratoryjny materiał odniesienia (LRM). Są one tak przygotowane, że uważa się je za reprezentatywne, jednorodne i trwałe w określonym czasie. Materiały odniesienia zawierające WWA opracowano dla wody, osadów, osadów morskich i gleby. Stężenia certyfikowane obejmują zwykle kilka węglowodorów - głównie 5- i 6-pierścieniowych.

Na przykład dla wody bierze się pod uwagę sumaryczną zawartość benzo(b)fluorantenu, benzo(k)fluorantenu, benzo(g,h,i)peryleny i indeno(1,2,3,c,d)pirenu wynoszącą 0,10 µg/l oraz benzo(a)pirenu w ilości 0,01 µg/l. Zakres stężeń w materiałach certyfikowanych dla osadów wynosi od 100 do 2520 µg/kg, osadów morskich - 42-1010 µg/kg i gleby od 34 do 173 µg/kg [210]. Dokładność oznaczeń przy ilościowej analizie WWA zależy od składu matrycy (w tym obecności zawieszin), czystości odczynników, jakości szkła oraz dokładności wykonywania poszczególnych operacji przygotowawczych [11]. Miarą dokładności metodyki oznaczania WWA jest często podawany, szczególnie w ostatnich publikacjach, stopień odzysku tych związków z matrycy. Polega to na wyznaczeniu procentowej ilości wzorcowej mieszaniny WWA odzyskanej z próbki w odniesieniu do ilości wprowadzonej z uwzględnieniem zawartości początkowej. Określone w pracy [101] stopnie odzysku 14 WWA (z wyłączeniem acenaftenu i fluorenu) z wód powierzchniowych wynosiły od 80 do 120%. Badania prowadzone przez Bartulewicz i współpracowników [11] wykazały, że odzysk 6 węglowodorów dodawanych do wody był w granicach od 74 do 99%. Dla wody wodociągowej stopień odzysku wynosił od 45 do 130%, ale także 230% dla benzo(g,h,i)peryleny. W przypadku wody rzecznej zakres odzyskanych węglowodorów wynosił od 85 do 151%, natomiast dla ścieków petrochemicznych z pozostałością osadu czynnego otrzymano niższe odzyski - na poziomie od 38% dla benzo(g,h,i)peryleny do 95% dla benzo(a)pirenu. Miegie i współautorzy [110] określali stopień odzysku antracenu oraz węglowodorów 4-, 5- i 6-pierścieniowych w zależności od sposobu przygotowania ekstraktów. Stopień odzysku dla ścieków był w granicach od 13 (antracen) do 66% (benzo(b)fluoranten), natomiast dla osadów ściekowych: od 31 do 57%. W pracach dotyczących osadów ściekowych stopień odzysku trzech badanych węglowodorów był w granicach 60-98% [70, 130]. Przykładowy stopień odzysku fluorenu z osadów dennych mieścił się w granicach od 61 do 114% [106], a średni dla mieszaniny standardowej w zakresie od 55 do 65% [199]. Badania prowadzone dla gleby wykazały, że odzyski 10 poliaromatów mogą przyjmować wartości z zakresu od 51 (acenaftylen) do 100% (antracen) [21]. Dla mieszaniny osadów i organicznych frakcji odpadów komunalnych (biotony) wyznaczone wartości odzysku wahały się w granicach od 26% dla naftalenu do 71% dla benzo(b)fluorantenu [66]. Stwierdzono, że ze względu na zmienność składu próbek środowiskowych stopień odzysku należy na bieżąco kontrolować.

7. TEZA, CEL I ZAKRES PRACY

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne są związkami względnie odpornymi na rozkład biochemiczny. Jednym z czynników determinujących degradację tych związków jest obecność tlenu. Wykazano, że w warunkach tlenowych i warunkach korzystnych dla redukcji siarczanów i anoksydacyjnej denitryfikacji WWA mogą ulegać biodegradacji. Rozkład węglowodórów następuje w procesie kometabolizmu, który przebiega w obecności innego, łatwiej przyswajalnego dla mikroorganizmów, źródła węgla. Badania opisane w literaturze dotyczą pojedynczych węglowodórów i czystych bakterii, a eksperymenty prowadzone są z wykorzystaniem matryc pozbawionych WWA, takich jak woda destylowana czy gleba. Należy podkreślić, że takie warunki w środowisku nie występują; wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne występują w mieszaninie związków o zróżnicowanej budowie i właściwościach, a matryce środowiskowe są materiałem heterogennym. W osadach i glebie występują zazwyczaj inne związki organiczne, które są łatwiej biodegradowalne niż WWA.

Dlatego uznano, że należy przeanalizować, w jakim stopniu wyniki badań prowadzonych w warunkach laboratoryjnych znajdują odzwierciedlenie w warunkach środowiska naturalnego. W odniesieniu do osadów ściekowych opisywane w literaturze badania nie uwzględniają stężeń WWA w cieczach nadosadowych, a badania dotyczące procesu fermentacji ograniczają się do kontroli stężenia WWA jedynie w osadach (w przeliczeniu na suchą masę) przed i po procesie. Nie analizowano natomiast zmian ilościowych WWA w trakcie procesu. Ponadto brak jest badań dotyczących zmian ilościowych WWA w osadach w procesie odwadniania, higienizacji i stabilizacji chemicznej. Sprawdzenia wymagają także wyniki dotyczące wymywania WWA z osadów (w warunkach narażenia ich na opady atmosferyczne) oraz z gleb nawożonych osadami ściekowymi. Oznacza to, że nie prowadzono systematycznych badań nad zmianami ilościowymi WWA w procesie oczyszczania ścieków i przeróbki osadów.

Problem ten wymaga kompleksowego rozpoznania, gdyż prowadzone badania opisane w literaturze są fragmentaryczne i nie obejmują kolejnych etapów oczyszczania ścieków i przeróbki osadów oraz nie wyjaśniają wpływu deponowanych osadów na uwalnianie WWA do środowiska gruntowo-wodnego. Uzupełnienie więc tego obszaru badań wymaga przeprowadzenia szeregu eksperymentów odtwa-

rzających rzeczywiste warunki. Przebadano osady wykorzystywane rolniczo do zasilania gleb, gdyż jest to główny sposób ich zagospodarowania. Ponadto gleba jest elementem środowiska, które jest najbardziej narażone na zanieczyszczenie toksycznymi WWA, co wynika ze stale wzrastającego stopnia zanieczyszczenia atmosfery tymi związkami. Podjęto także badania zmierzające do ustalenia zmian ilościowych WWA w ściekach (podczas procesów oczyszczania w warunkach hydrotechnicznych) i w osadach (podczas procesów przeróbki) oraz wyjaśnienia, czy są to zmiany znaczące oraz czy odprowadzenie ścieków i osadów do środowiska przyrodniczego może prowadzić do jego zanieczyszczenia. Jest to istotne z tego powodu, że niektóre z badanych węglowodorów wykazują działanie rakotwórcze na organizmy.

Należy zaznaczyć, że ze względu na brak znormalizowanej metodyki przygotowania próbek ścieków i osadów ściekowych do oznaczania WWA, przeprowadzono szereg doświadczeń wstępnych zmierzających do ustalenia optymalnego sposobu i czasu ekstrakcji, doboru odpowiednich rozpuszczalników oraz metody izolowania WWA z matrycy organicznej.

Teza pracy

Ścieki oczyszczone i osady ściekowe odprowadzane do środowiska zawierające wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, również kancerogenne, mogą stanowić zagrożenie dla czystości wód i gleby.

Cel i zakres pracy

Głównym celem pracy było rozpoznanie zmian ilościowych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA), ze szczególnym uwzględnieniem związków kancerogennych, podczas oczyszczania ścieków i przeróbki osadów ściekowych, a także podczas deponowania osadów w środowisku przyrodniczym.

Realizacja założeń i celu pracy wymagała przyjęcia następującego zakresu badań:

- Opracowanie metodyki przygotowania ścieków, osadów i cieczy nadosadowych do oznaczania ilościowego WWA.
- Badania zmian ilościowych WWA w ściekach podczas wybranych procesów oczyszczania (sedymentacja, biochemiczne utlenianie z użyciem osadu czynnego).
- Badania zmian ilościowych WWA w osadach podczas ich przeróbki, w tym:
 - określenie zmian zawartości WWA w osadach i cieczach nadosadowych podczas fermentacji metanowej osadów,
 - badania zmian ilościowych WWA w osadach i cieczach nadosadowych podczas odwadniania,
 - określenie zmian ilościowych WWA w osadach przefermentowanych poddawanych wapnowaniu (higienizacji lub stabilizacji chemicznej).

- Badania zmian ilościowych WWA w osadach przechowywanych w środowisku w warunkach odtwarzających ich składowanie i określenie wpływu opadów atmosferycznych na uwalnianie WWA z osadów.
- Badania zmian ilościowych WWA w glebie zasilonej osadami ściekowymi przefermentowanymi oraz przefermentowanymi dodatkowo chemicznie stabilizowanymi i określenie stopnia wymywania WWA z gleby zasilonej osadami.

W środowisku zidentyfikowano ponad 300 węglowodorów zaliczanych do poliaromatycznych [130]. Oznacza się jednak rutynowo zróżnicowaną ilość. Światowa Organizacja Zdrowia (WHO) rekomenduje oznaczanie 6 związków (fluoranten, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(a)piren, benzo(g,h,i)perylen i indeno(1,2,3,c,d)piren). Amerykańska Agencja Ochrony Środowiska (EPA) podaje 16 związków, dodając do listy WHO następujące: naftalen, acenafteń, fluoren, fenantren, antracen, chryzen, piren, benzo(a)antracen i dibenzo(a,h)antracen [77, 152, 138]. Natomiast proponowane zmiany Dyrektywy Osadowej Nr 86/278/EEC Unii Europejskiej podają, że należy analizować stężenie 11 węglowodorów w osadach, przeznaczonych do wykorzystania rolniczego. Są to: acenafteń, fenantren, fluoren, fluoranten, piren, benzo(a)piren, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(j)fluoranten, benzo(g,h,i)perylen i indeno(1,2,3,c,d)piren [55, 130].

Prawne przepisy polskie dotyczące wody przeznaczonej do spożycia określają dopuszczalną zawartość sumaryczną 4 związków: benzo(b)fluorantenu, benzo(k)fluorantenu, benzo(g,h,i)peryleny i indeno(1,2,3,c,d)pirenu z wyszczególnieniem benzo(a)pirenu, jako tego który wykazuje najsilniejsze działanie rakotwórcze i mutagenne [45]. W glebach natomiast standardy jakości gleby zalecają kontrolę 9 WWA, wśród których wymienia się: naftalen, fenantren, antracen, fluoranten, chryzen, benzo(a)antracen, benzo(a)piren, benzo(a)fluoranten oraz benzo(g,h,i)perylen [44]. W przepisach prawnych obecnie obowiązujących i dotyczących ścieków odprowadzanych do odbiorników oraz w normatywach dotyczących zastosowania osadów ściekowych w rolnictwie nie podano dopuszczalnych stężeń WWA [42, 43, 46].

W kraju nie wprowadzono obowiązku kontroli zawartości WWA w tych materiałach. Brak jest również znormalizowanej metodyki przygotowania próbek środowiskowych do oznaczania w nich WWA. Analizy jakościowo-ilościowe WWA wykonuje się w oparciu o dane literaturowe i własne doświadczenia z wykorzystaniem dostępnej aparatury (chromatografia cienkowarstwowa, wysokosprawna chromatografia cieczowa czy chromatografia gazowa z różnymi detektorami).

Z względu na rozbieżności wynikające ze zróżnicowanej liczby analizowanych WWA i stosowanej zróżnicowanej metodyki oznaczania porównanie wyników badań jest utrudnione. Należy podkreślić, że wybrane węglowodory różnią się budową cząsteczki i właściwościami fizyczno-chemicznymi. Rozpuszczalność 16 WWA w wodzie waha się od 0,26 do 31 700 µg/l (w 25°C), prężność par wynosi od $1,33 \cdot 10^{-9}$ do 6,54 Pa (w 20°C), a współczynnik podziału oktanol/woda od 3,37 do 7,66. Masy cząsteczkowe tych związków wynoszą od 128 do 278 [82, 150, 144]. Zbudowane są z od 2 (naftalen) do 6 (indeno(1,2,3,c,d)piren i benzo(g,h,i)perylen) pierścieni w cząsteczce, które pozostają w układach: liniowym

ewentualnie klasterowym lub kątowym [82, 136]. Odmierna jest także ich trwałość, podatność na biodegradację i toksyczność oraz rakotwórczość [16, 113].

Wobec tego uważa się, że do oceny zawartości WWA w elementach środowiska: wodzie, glebie, ściekach czy osadach ściekowych przydatne jest określenie stężeń poszczególnych związków i sumarycznej ilości. Natomiast w badaniach zachowania się tych związków w środowisku konieczne jest analizowanie zmian ilościowych węglowodorów o podobnych właściwościach kancerogennych i nie-wykazujących takich właściwości lub o podobnych właściwościach fizyczno-chemicznych.

Dlatego przy interpretacji wyników badań zdecydowano, aby dyskusję prowadzić dla analizowanych ilościowo węglowodorów kancerogennych, a wśród nich benzo(a)pirenu oraz związków pogrupowanych według ilości pierścieni w cząsteczce. Wyróżniono więc:

- naftalen jako 2-pierścieniowy,
- węglowodory 3-pierścieniowe: acenaftylen, acenaften, fenantren, antracen oraz fluoren,
- węglowodory 4-pierścieniowe: piren, fluoranten, benzo(a)antracen oraz chryzen,
- węglowodory 5-pierścieniowe: benzo(k)fluoranten, benzo(b)fluoranten, benzo(a)piren i dibenzo(a,h)antracen,
- węglowodory 6-pierścieniowe: benzo(g,h,i)perylen i indeno(1,2,3,c,d)piren.

Do związków kancerogennych zaliczono 8 węglowodorów spośród 16 podawanych przez amerykańską Agencję Ochrony Środowiska (EPA). Były to następujące węglowodory: 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 [17, 48, 77, 95, 116, 138, 152].

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

8. MATERIAŁY I METODY BADAWCZE

8.1. Badane substraty

Badania prowadzono z wykorzystaniem ścieków i osadów ściekowych pochodzących z oczyszczalni miejskiej o maksymalnej przepustowości 80 000 m³/d. Udział ścieków przemysłowych w ogólnej ilości ścieków dopływających do oczyszczalni nie przekraczał 30%. Technologia oczyszczania ścieków obejmuje obecnie następujące operacje i procesy jednostkowe:

➤ **w ramach ciągu technologicznego oczyszczania ścieków:**

- cedzenie ścieków na kratkach mechanicznych (słodkowych),
- usuwanie zawiesin mineralnych w piaskowniku poziomym,
- usuwanie tłuszczów w odłuszczaczu napowietrzanym,
- usuwanie zawiesin łatwo opadających w radialnych osadnikach wstępnych,
- oczyszczanie ścieków metodą osadu czynnego prowadzone w wielofunkcyjnych reaktorach biologicznych (utlenianie związków organicznych, nityfikacja i denityfikacja), strącanie fosforanów koagulantem żelazowym o nazwie handlowej PIX,
- sedymentacja zawiesin w osadnikach wtórnych,
- odprowadzenie oczyszczonych ścieków do odbiornika;

➤ **w ramach przeróbki osadów:**

- zagęszczanie osadu surowego w lejach osadowych osadników wstępnych,
- zagęszczanie osadu nadmiernego w zagęszczaczu mechanicznym,
- fermentacja osadu surowego i nadmiernego (uprzednio zagęszczonego) w zamkniętych komorach fermentacyjnych,
- dodatkowa stabilizacja i zagęszczanie osadu w otwartych komorach fermentacyjnych,
- odwadnianie osadu przefermentowanego na prasach taśmowych po kondycjonowaniu polielektrolitem organicznym o nazwie handlowej Zetag 7366.

8.1.1. Charakterystyka ścieków

Ścieki każdorazowo pobierano jako próbki średniodobowe z uwzględnieniem czasu zatrzymania w poszczególnych urządzeniach. Pobierano następujące próbki ścieków:

- surowe (dopływające do oczyszczalni, będące mieszaniną ścieków miejskich, odcieków z pras i wód infiltracyjnych z terenu oczyszczalni),
- odpływające z piaskownika, po procesie sedymentacji zawiesin mineralnych,
- odpływające z osadników wstępnych, po procesie sedymentacji zawiesin łatwo opadających,
- odpływające z reaktorów osadu czynnego, czyli po biologicznym utlenianiu organicznych związków węgla oraz nitryfikacji i denitryfikacji,
- oczyszczone, odpływające z osadników wtórnych, po sedymentacji osadu czynnego i strącaniu fosforu.

W tabelach 6 i 7 przedstawiono wartości wybranych wskaźników zanieczyszczeń charakteryzujące ścieki oraz odcieki z odwadniania osadów w oczyszczalni. Należy zaznaczyć, że poszczególne oznaczenia były wykonywane w różnych okresach.

TABELA 6

Wybrane wskaźniki ścieków i odcieków z odwadniania osadów

Wskaźniki zanieczyszczeń	Ścieki surowe	Odcieki z pras	Ścieki po piaskowniku	Ścieki po osadniku wstępnym	Mieszanina ścieków z osadem czynnym	Ścieki oczyszczone
pH	7,1-7,5	7,5	7,4-7,6	7,2-7,6	6,8-6,9	7,0-7,4
Zawiesina ogólna (mg/l)	222-330	1580	211-296	52-84	3052-3284	8-24
Sucha pozostałość (mg/l)	875-981	1650	650-1010	775-850	3375-3502	56-76
Pozostałość po prażeniu (mg/l)	308-402	1000	325-475	212-225	2175-2191	42-75
Zasadowość (mval/l)	6,8-7,3	n.w.	6,9-7,2	7,0-7,1	4,8-5,2	3,2-3,5
Azot amonowy (mg/l)	42-48	n.w.	42-48	40-46	7,3-8,2	1,6-2,8
Azot azotanowy (mg/l)	2,5-3,7	n.w.	2,3-3,3	2,3-3,2	16-23	18-22
Azot ogólny (mg/l)	78-83	77-83	71-72	29-36	25-29	47-53
ChZT (mg/l)	335-392	1196	363-484	237-333	1640-2783	35-48
BZT ₅ (mg/l)	234-268	n.w.	226-254	112-167	n.w.	5-12
Węgiel nieorganiczny (mg/l)	92,88	242,3	86,4	73,4	43,0	30,2
Węgiel ogólny (mg/l)	123,4	311,2	143,2	116,3	62,5	54,6
Ogólny węgiel organiczny (mg/l)	30,52	68,9	56,8	42,9	19,5	24,4
Fosfor ogólny (mg/l)	5,7-7,2	n.w.	6,1-7,5	6,2-7,5	14-17	1,1-1,3
Fenole (mg/l)	0,25-0,3	n.w.	0,24-0,29	0,2-0,24	0,09-0,1	0,04-0,08
Cyjanki wolne (mg/dm ³)	0,027-0,029	n.w.	0,024-0,027	0,008-0,009	0,002-0,003	0
Cyjanki związane (mg/l)	0,027-0,029	n.w.	0,024-0,026	0,017-0,018	0,004-0,005	0,001
Siarczany (mg/l)	94-96	n.w.	94-96	91-94	95-98	107-109
Siarczki (mg/l)	0,037-0,039	n.w.	0,035-0,036	0,047-0,05	0,024-0,029	0,002-0,003
Ekstrakt eterowy (mg/l)	29,8-31,4	n.w.	28,6-30,7	22,8-23,2	15,6-18,1	8,9-9,2

n.w. - nie wyznaczono

Niektóre dane wykorzystano z oczyszczalni ścieków.

TABELA 7

Zawartość związków metali w ściekach

Metale	Mieszanina ścieków z osadem czynnym	Ścieki oczyszczone
Suma metali ciężkich (mg/l)	n.w.	0,20-0,52
Żelazo (mg/l)	150-153	0
Chrom (mg/l)	0,55-0,6	0
Cynk (mg/l)	2,1-2,2	0,12-0,13
Miedź (mg/l)	0,2-0,3	0
Nikiel (mg/l)	0,2-0,3	0,02-0,05
Kadm (mg/l)	0,010-0,015	0-0,25
Ołów (mg/l)	0,10-0,14	0,06-0,09

n.w. - nie wyznaczono

Niektóre dane wykorzystano z oczyszczalni ścieków.

W czasie poboru próbek ścieków do oczyszczalni dopływało od 58 850 do 59 910 m³/d. Parametry technologiczne procesu osadu czynnego były następujące:

- obciążenie komór osadu czynnego: 0,39-0,41 kg BZT₅/m³d,
- obciążenie osadu czynnego: 0,12-0,13 g BZT₅/g s.m.o.d,
- zawartość zawiesiny w reaktorach: 3,2-3,3 kg/m³, w tym zawiesina organiczna stanowiła ok. 70%,
- wiek osadu: 18 dób,
- indeks Mohlmanna: 279-299 g/cm³,
- czas zatrzymania ścieków w reaktorach: 9-10 godzin,
- kłaczkosy osadu czynnego były nieregularne, małe i średnie z dużą zawartością osiadłych i wolno pływających pierwotniaków oraz bakterii nitkowatych.

Obciążenie hydrauliczne osadników wtórnych było w granicach od 0,3 do 0,4 m/h, a czas zatrzymania ścieków w tych urządzeniach sięgał 11-12 godzin. Strącanie chemiczne fosforu prowadzono przed osadnikami wtórnymi, dawkując PIX w ilości 45-52 g/m³ do kanału ściekowego.

8.1.2. Charakterystyka osadów ściekowych

Do badań zmian stężeń WWA w ściekach i osadach ściekowych w oczyszczalni osady ściekowe pobierano jako próbki średniodobowe z uwzględnieniem czasu retencji w poszczególnych urządzeniach.

Do badań pobierano następujące osady:

- surowy (z zagęszczaczy osadników wstępnych),
- nadmierny (osady pozostałe z osadników wtórnych po oddzieleniu osadu przeznaczonego do recyrkulacji),
- przefermentowany w wydzielonej zamkniętej komorze fermentacji (WKFz), po I stopniu fermentacji beztlenowej,

- przefermentowany w instalacji dwustopniowej: w wydzielonej zamkniętej komorze fermentacji WKFz (I stopień) oraz w wydzielonych otwartych komorach fermentacji WKFo (II stopień).
- osady po prasach filtracyjnych, tj. osady przefermentowane i odwodnione.

Do badań nad zmianami ilościowymi WWA w osadach podczas takich procesów, jak: fermentacja, odwadnianie, higienizacja, wymywanie, przechowywanie w warunkach tlenowych i zasilanie gleby, które prowadzono w warunkach laboratoryjnych, osady pobierano jako próbki chwilowe. W tabeli 8 przedstawiono wartości wybranych wskaźników charakteryzujących osady z oczyszczalni miejskiej. Poszczególne oznaczenia były wykonywane w różnych okresach.

TABELA 8

Wybrane wskaźniki osadów ściekowych

Wskaźniki zanieczyszczeń	Surowy	Nadmierny	Przefermentowany	Przefermentowany w instalacji dwustopniowej	Odwodniony
pH	6,2-6,3	6,9-7,1	7,7-7,8	7,2-7,3	7,6-7,9
Kwasowość (mval/l)	6,6-29	2,3-25	8,1-10	10,5-12,5	5,0-7,5
Zasadowość (mval/l)	13-23	9,5-27	57-64	49-55	28-30
Uwodnienie (%)	95,2-96,7	97,8-98,5	97,6-98,6	97,2-97,9	77,4-77,9
Sucha pozostałość (g/l)	32,3-34,9	15,2-21,4	13,8-23,3	21,3-27,8	223-226
Pozostałość po prażeniu (g/l)	22,9-24,4	10,9-14,6	8,4-12,7	12,3-13,5	136-147
Straty przy prażeniu (g/l)	9,3-10,5	4,2-6,9	5,3-10,6	8,7-14,3	78-87
Lotne kwasy tłuszczowe (mg/l)	1311-1354	220-231	317-385	289-291	n.w.
Ołów (mg/kg s.m.)	64-65	48-50	92-95	n.w.	73-93
Kadm (mg/kg s.m.)	5,4-5,5	4,5-4,7	7,1-7,5	n.w.	5,3-5,7
Nikiel (mg/kg s.m.)	93-95	107-110	158-170	n.w.	130-260
Cynk (mg/kg s.m.)	1372-1375	1065-1070	1165-1200	n.w.	222-1040
Miedź (mg/kg s.m.)	115-120	96-100	162-170	n.w.	145-590
Chrom (mg/kg s.m.)	145-150	69-70	318-330	n.w.	320-400

n.w. - nie wyznaczono

Niektóre dane wykorzystano z oczyszczalni ścieków.

B.1.3. Charakterystyka gleby

Badania gleby prowadzono z wykorzystaniem próbki pobranej z terenu rejonu częstochowskiego. Gleba pochodziła z terenu użytkowanego rolniczo, nie narażonego bezpośrednio na skażenie przez WWA. Na podstawie wyników analizy granulometrycznej pobraną glebę uznano jako piasek luźny. W tabeli 9 przedstawiono wartości wybranych wskaźników zanieczyszczeń wyznaczone dla badanej gleby. Piasek zaliczany jest do gleb lekkich mało zasobnych w próchnicę o niskiej pojemności sorpcyjnej, co związane jest z tym, że cząstki większe występujące w glebach lekkich odgrywają mniejszą rolę w procesach sorpcji. Odczyn gleby był kwaśny, a wilgotność wynosiła średnio 21% i odpowiadała wartościom charakterystycznym dla gleb lekkich. Ogólna liczba bakterii wynosiła $13,5 \cdot 10^5$ [54, 76].

TABELA 9

Wybrane wskaźniki gleby

Zawartość próchnicy %	Wilgotność %	Kwasowość hydrolityczna me/100 g	Suma kationów zasadowych me/100 g	Pojemność sorpcyjna me/100 g	pH w KCl/H ₂ O	Ogólna liczba bakterii
5,5	21	3,8	4,6	8	4,5/6,2	13,5 · 10 ⁵

8.2. Metodyka badań

8.2.1. Badania zmian ilościowych WWA w ściekach i osadach w oczyszczalni ścieków

Badania przeprowadzono w dwóch etapach: w sezonie letnim (seria I) i zimowym (seria II). Sposób pobierania próbek ścieków i osadów opisano odpowiednio w pkt. 8.1.1 i 8.1.2. Stężenia poszczególnych WWA oznaczano w dwóch równoległe przygotowywanych próbkach. Jednocześnie dokonywano w oczyszczalni pomiarów ilości przepływających ścieków i osadów ściekowych. Dane te oraz oznaczone stężenia WWA pozwoliły na obliczenie dobowych ładunków badanych węglowodorów w ściekach i osadach przepływających przez poszczególne urządzenia w oczyszczalni ścieków.

8.2.2. Badania zmian ilościowych WWA w osadach i cieczach nadosadowych podczas przeróbki osadów

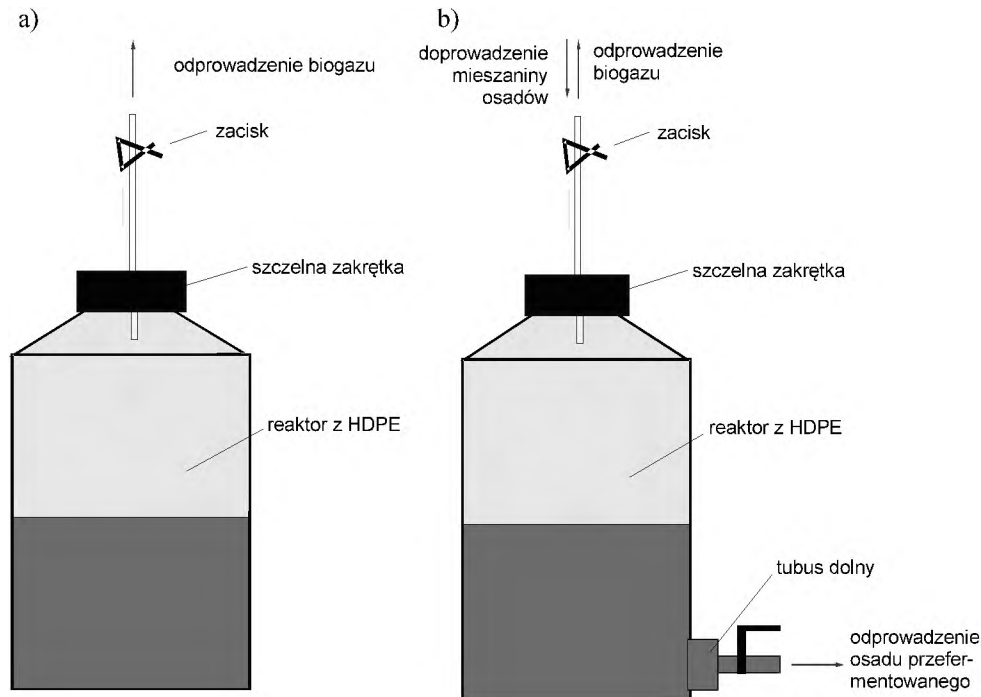
Podczas badań przeanalizowano zmiany ilościowe WWA w osadach i cieczach nadosadowych z uwzględnieniem następujących procesów: fermentacji, odwadniania oraz higienizacji i stabilizacji chemicznej osadów.

8.2.2.1. Zmiany ilościowe WWA w osadach i cieczach nadosadowych podczas fermentacji

Badania zmian ilościowych WWA w osadach i cieczach nadosadowych przeprowadzono w trzech następujących etapach:

- Etap I - fermentacja osadów: surowego i przefermentowanego zmieszanych w stosunku objętościowym 1:20. Badania prowadzono w dwóch seriach. Stężenia WWA oznaczano równocześnie w osadach i cieczach przed, podczas i po procesie.
- Etap II - fermentacja osadów surowego i przefermentowanego zmieszanych w stosunkach objętościowych: 1:4 (seria I) oraz 1:1 (seria II). Podczas tych badań oznaczano zawartość WWA w osadach i cieczach przed inkubacją oraz 2-krotnie (seria I) lub 8-krotnie (seria II) podczas fermentacji i po jej zakończeniu.
- Etap III - fermentacja mieszaniny osadów: surowego i przefermentowanego w stosunku objętościowym 1:15 w układzie quasi-ciągłym przy wielo-

krotnym zasilaniu reaktora osadami. Stężenie WWA wyznaczano w osadach i cieczach nadosadowych przed procesem, 20-krotnie podczas jego trwania i po 22 dobach.



Rys. 2. Bioreaktory do badań fermentacji osadów: a) zasilany jednorazowo, b) wielokrotnego zasilania

W ramach etapów I i II proces fermentacji prowadzono w bioreaktorach z jednokrotnym zasilaniem z możliwością pomiaru ciśnienia biogazu. Fermentację uważano za zakończoną, gdy przez 3 kolejne dni ilość biogazu była poniżej wartości mierzałnej (z uwzględnieniem zmian ciśnienia atmosferycznego). Przebieg procesu kontrolowano przez oznaczenia pH, zawartości suchej masy, substancji organicznych oraz zawartości lotnych kwasów tłuszczowych. Osady inkubowano przez 22 doby w cieplarni w temperaturze 36°C bez dostępu światła. Oznaczenia ilościowe WWA wykonywano równolegle w osadach i cieczach nadosadowych w dwóch równocześnie przygotowywanych próbkach. W przypadku fermentacji w układzie quasi-ciągłym kontrolę zawartości WWA prowadzono codziennie również w osadach i cieczach nadosadowych. Na rysunku 2 przedstawiono schemat bioreaktora z jednokrotnym i wielokrotnym zasilaniem.

8.2.2.2. Zmiany ilościowe WWA w osadach i cieczach nadosadowych podczas odwadniania

Badania zmian ilościowych WWA w osadach i cieczach nadosadowych podczas odwadniania przeprowadzono z wykorzystaniem osadów uprzednio prefer-

mentowanych. Osady, które pobierano dwukrotnie z oczyszczalni, scharakteryzowano w pkt. 8.1.2. Każdorazowo do osadów o uśrednionym składzie wprowadzano polielektrolit Zetag 7366 w postaci roztworu. Badania prowadzono w dwóch etapach, w każdym z nich badania wykonano w dwóch seriach z zastosowaniem dwóch dawek polielektrolitu, wynoszących odpowiednio: 5,3 oraz 6,3 g/kg s.m. Stosowane dawki były wcześniej wyznaczone i są stosowane dla warunków technicznych procesu odwadniania. Po wprowadzeniu polielektrolitu osady mieszano. Po wymieszaniu próbki odwirowywano w wirówce przez 10 minut przy 2500 obr/min. Oznaczenia ilościowe WWA wykonywano równolegle w osadach i cieczach nadosadowych otrzymanych przed i po odwirowaniu (odwirowaniu) osadów.

8.2.2.3. Zmiany ilościowe WWA w osadach podczas wapnowania

Badania prowadzono z wykorzystaniem osadów przefermentowanych i odwodnionych w warunkach technicznych. W celu ustalenia optymalnej dawki wapna przeprowadzono badania wstępne. Zastosowano 6 następujących dawek tlenku wapnia: 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9 i 1,1 kg CaO w odniesieniu do 1 kg suchej masy osadu. Kontrola temperatury i odczynu wykazała, że dawka wynosząca 0,3 kg CaO/kg s.m. była najniższą, przy której można uzyskać higienizację osadu (3-krotnie wyższą niż często zalecana). Dawka 1,1 kg CaO/kg s.m. natomiast zapewniała mineralizację związków organicznych odpowiadającą chemicznej stabilizacji. Dlatego do badań nad zmianami WWA w osadach zastosowano dwie wyznaczone dawki tlenku wapnia: 0,3 kg CaO/kg s.m. oraz 1,1 kg CaO/kg s.m. Badania prowadzono w dwóch równoległych seriach. Stężenie WWA oznaczano w osadach przed i po procesie wapnowania każdorazowo w dwóch powtórzeniach.

8.2.3. Badania zmian ilościowych WWA w osadach deponowanych w środowisku

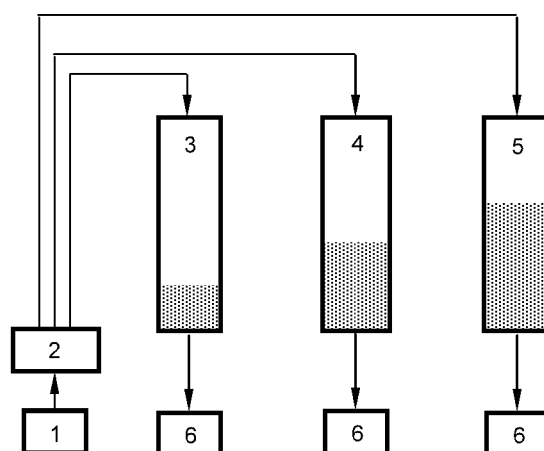
Badania prowadzono z wykorzystaniem osadów ustabilizowanych biochemicznie i odwodnionych w miejskiej oczyszczalni ścieków, które w praktyce kierowane są na składowisko. Zmiany ilościowe WWA określono w osadach przechowywanych w środowisku w warunkach odtwarzających ich składowanie, kiedy narażone są na opady atmosferyczne lub w warunkach nieograniczonego dostępu tlenu. Badania dynamiki wymywania WWA z osadów ściekowych prowadzono dwoma sposobami. W etapie I wymywanie prowadzono metodą statyczną (wyciągu wodnego) [133], w etapie II - metodą dynamiczną [169].

8.2.3.1. Wyznaczenie dynamiki wymywania WWA z osadów

Badania w warunkach statycznych polegały na określeniu zawartości WWA w ekstraktach wodnych z osadu, które otrzymano zgodnie z normą dotyczącą wyciągów wodnych z materiałów stałych [133]. Wyciągi wodne sporządzono, zachowując proporcję fazy ciekłej (wody destylowanej) do zawartości suchej masy osadu, wynoszącą 10:1.

Badania ługowania w warunkach dynamicznych obejmowały sześciomiesięczny okres działania opadów atmosferycznych na składowane osady ściekowe. Badania przeprowadzono z użyciem metody kolumnowej, zraszając powierzchnię osadu ustalonymi dawkami wody, symulując w ten sposób rzeczywiste warunki ich składowania.

Osady pobrane z oczyszczalni wymieszano, następnie wprowadzono do trzech kolumn lizymetrycznych. Były to rury PCV o średnicy $d = 0,1$ m i wysokości około 1,3 m, które wypełniono osadami ściekowymi do trzech wysokości warstwy osadu wynoszącej: 0,3; 0,6 i 0,9 m. Lizymetry od dołu były zaopatrzone w perforowane dno umożliwiające pobór wycieków. Eluaty zbierano w wyskalowanych kolbach stożkowych, które zostały pokryte czarną farbą w celu ograniczenia dostępu światła. Dobowa dawka wody została obliczona dla średnich opadów atmosferycznych oraz pokrywy śnieżnej z wielolecia dla rejonu składowania osadów i wynosiła $4,618 \text{ l/m}^2$. Czas ługowania w warunkach laboratoryjnych został skrócony do 2 miesięcy poprzez codzienne wprowadzenie na powierzchnię osadów 3-krotnej dobowej dawki wody. Pierwsza część badań polegała na wypełnieniu pojemności retencyjnej osadów znajdujących się w kolumnach. Po czym zraszanie prowadzono systematycznie. Codziennie mierzono ilości eluatów, które utrwalano chloroformem w ilości 3 ml/l. Ekstrakcję WWA z wycieków wykonywano w odstępach 2- lub 3-dniowych, następnie ekstrakty łączono tak, aby oznaczenia WWA przeprowadzić dla próbek tygodniowych. Próbkę kontrolną stanowił osad niezraszany (nieprzemylany), przechowywany w takich samych warunkach jak osady umieszczone w kolumnach (z wyjątkiem zraszania wodą). W osadzie niezraszanym również oznaczano zawartość WWA w ustalonych przedziałach czasowych (co 7 dni). Na rysunku 3 przedstawiono schemat stanowiska do wymywania WWA z osadów.



Rys. 3. Kolumny lizymetryczne do badań wymywania WWA z osadów: 1 - zbiornik z wodą destylowaną, 2 - pompa perystaltyczna, 3 - kolumna z osadami o wysokości warstwy 0,3 m, 4 - kolumna z osadami o wysokości warstwy 0,6 m, 5 - kolumna z osadami o wysokości warstwy 0,9 m, 6 - odbieralniki eluatów

8.2.3.2. Wyznaczenie dynamiki zmian ilościowych WWA w osadach deponowanych w warunkach tlenowych

Badania prowadzono w dwóch seriach. Do każdej z nich pobierano osady z oczyszczalni (biochemicznie ustabilizowane i odwodnione) jako próbki losowe. Osady inkubowano w warunkach laboratoryjnych przez 12 tygodni przy nieograniczonym dostępie tlenu. Oznaczanie WWA prowadzono na początku tego procesu oraz po 2, 4, 6, 8, 10 tygodniach, a także po zakończeniu inkubacji, każdorazowo z całych objętości próbek osadów. Analizę ilościową WWA wykonywano w trzech powtórzeniach.

8.2.4. Badania zmian ilościowych WWA w glebie zasilonej osadami ściekowymi

Do badań wykorzystano glebę lekką (piasek luźny). Glebę pobrano z terenu nienarażonego na zanieczyszczenia przemysłowe ani komunikacyjne z obszaru rolniczo użytkowanego. Do badań wykorzystano osady odwodnione, ustabilizowane biochemicznie oraz dodatkowo wapnowane.

8.2.4.1. Wymywanie WWA z gleby zasilonej osadami

Badania wymywania WWA z gleby zasilonej osadami prowadzono, sporządzając wyciągi wodne z gleby kontrolnej oraz z gleby zasilonej osadami ściekowymi. Ilość osadów wprowadzonych do gleby odpowiadała dawce określonej w rozporządzeniu ministra środowiska w sprawie komunalnych osadów ściekowych stosowanych w rolnictwie i wynosiła 10 Mg/ha [43]. Ekstrakty wodne sporządzono zgodnie z wytycznymi dotyczącymi określania stężenia zanieczyszczeń, jakie mogą być wymywane z materiałów stałych [133]. WWA każdorazowo oznaczono w czterech powtórzeniach.

8.2.4.2. Wyznaczenie dynamiki zmian ilościowych WWA w glebie zasilonej osadami

Zmiany stężeń WWA obserwowano w glebie, do której wprowadzono osad przefermentowany lub przefermentowany i wapnowany. Okres inkubacji trwał 30 dni. Gleby (kontrolną i zasiloną osadami przefermentowanym lub przefermentowanym i wapnowanym) przechowywano w warunkach laboratoryjnych przy nieograniczonym dostępie tlenu, bez dostępu światła dla ograniczenia fotodegradacji i ulatniania. WWA oznaczono w czterech powtórzeniach.

8.2.5. Statystyczna ocena wyników

Do określenia istotności zmian WWA wykorzystano test *t-Studenta*. Wartość charakterystyczną rozkładu *t-Studenta* t_α przyjęto w zależności od ilości wykonywanych równolegle oznaczeń WWA, przyjmując poziom ufności wynoszący 0.95. Liczba określająca stopień swobody wynosiła 2 dla wyników wykonywanych w dwóch powtórzeniach, 4 dla równoległych 3 próbek i 6, gdy oznaczenia WWA

wykonywano w czterech powtórzeniach. Dla tych parametrów wartość teoretyczna rozkładu *t-Studenta* t_d wynosiła odpowiednio: 4,303; 2,776 oraz 2,447 dla dwóch, trzech i czterech powtórzeń [209].

W przypadku badania zmian WWA w obrębie jednego eksperymentu (te same warunki doświadczenia) dla określenia istotności statystycznych zmian przed i po eksperymencie lub po pewnym czasie jego trwania wyliczano wartość t_d dla tego eksperymentu, korzystając z wzoru (1) dla pomiarów sparowanych

$$t_d = \frac{|\bar{d}|\sqrt{n}}{\sqrt{\frac{n\sum d^2 - (\sum d)^2}{n(n-1)}}} \quad (1)$$

gdzie:

- n - ilość wyników,
- x_i, y_i - wartości wyników odpowiednio: przed i po eksperymencie,
- d - różnice pomiędzy wynikami przed i po eksperymencie $d = x_i - y_i$,
- \bar{d} - średnia z d .

W przypadku badania istotności zmian dla wyników otrzymanych w dwóch seriach przy jednakowej liczbie wyników wartość t_d wyliczano, korzystając z wzoru (2) dla pomiarów niesparowanych

$$t_d = \frac{|S_1 - S_2|\sqrt{\frac{n}{2}}}{\sqrt{\frac{\sum (x_1 - S_1)^2 + \sum (x_2 - S_2)^2}{2(n-1)}}} \quad (2)$$

gdzie:

- x_1, x_2 - wyniki otrzymane odpowiednio w seriach I, II.
- S_1, S_2 - wartości średnie otrzymane odpowiednio w seriach I, II.

Kiedy wartość wyliczona t_d była wyższa od teoretycznej, wtedy wartości średnie różniły się od siebie w sposób statystycznie istotny i różnica pomiędzy wynikami była nieprzypadkowa. W przeciwnym przypadku otrzymane wartości wynikały z błędu oznaczenia.

8.3. Metodyka analityczna (oznaczanie ilościowe) WWA

Do oznaczania ilościowego WWA opracowano sposób przygotowania próbek osadów ściekowych i cieczy nadosadowych. Przyjęto, że podstawowym procesem wydzielania matrycy organicznej z próbek ciekłych oraz stałych będzie ekstrakcja w układzie odpowiednio: ciecz-ciecz lub ciecz-ciało stałe. Kolejnym etapem przygotowania próbek było wyodrębnianie WWA z fazy organicznej poprzez ekstrakcję do fazy stałej (SPE), a następnie chromatograficzny rozdział składników oraz

ich identyfikacja i oznaczenie ilościowe. Oznaczenia te wykonywano metodą kapielarnej chromatografii gazowej z wykorzystaniem chromatografu gazowego sprzężonego z detektorem masowym (GC-MS) firmy FISIONS model GC 800/MS 8000. Oznaczenie polegało na nastrzyknięciu przygotowanego ekstraktu w ilości 2 μ l na kolumnę typu DB-5 o długości 30 m, średnicy 0,25 mm, grubości filmu 1 μ m. Gazem nośnym był hel, szybkość przepływu wynosiła 0,5 cm³/min. Oznaczenie ilościowe WWA było prowadzone w temperaturze 280°C. Program temperaturowy pieca kolumny dobrano, analizując mieszaninę wzorcową i przedstawiał się następująco: od 40 do 120°C (grzanie 40°C/min), od 120 do 280°C (grzanie 5°C/min), 280°C przez 20 minut. W spektrometrze masowym następowało rozdzielanie mieszaniny związków na poszczególne jony fragmentacyjne. Interpretacja otrzymanych wyników polegała na porównaniu czasów retencji oraz widm masowych substancji obecnych w ekstrakcie z czasami retencji i widmami wzorców. Oznaczenie ilościowe WWA dotyczyło 16 związków, których zawartość w środowisku należy kontrolować zgodnie z zaleceniem US EPA.

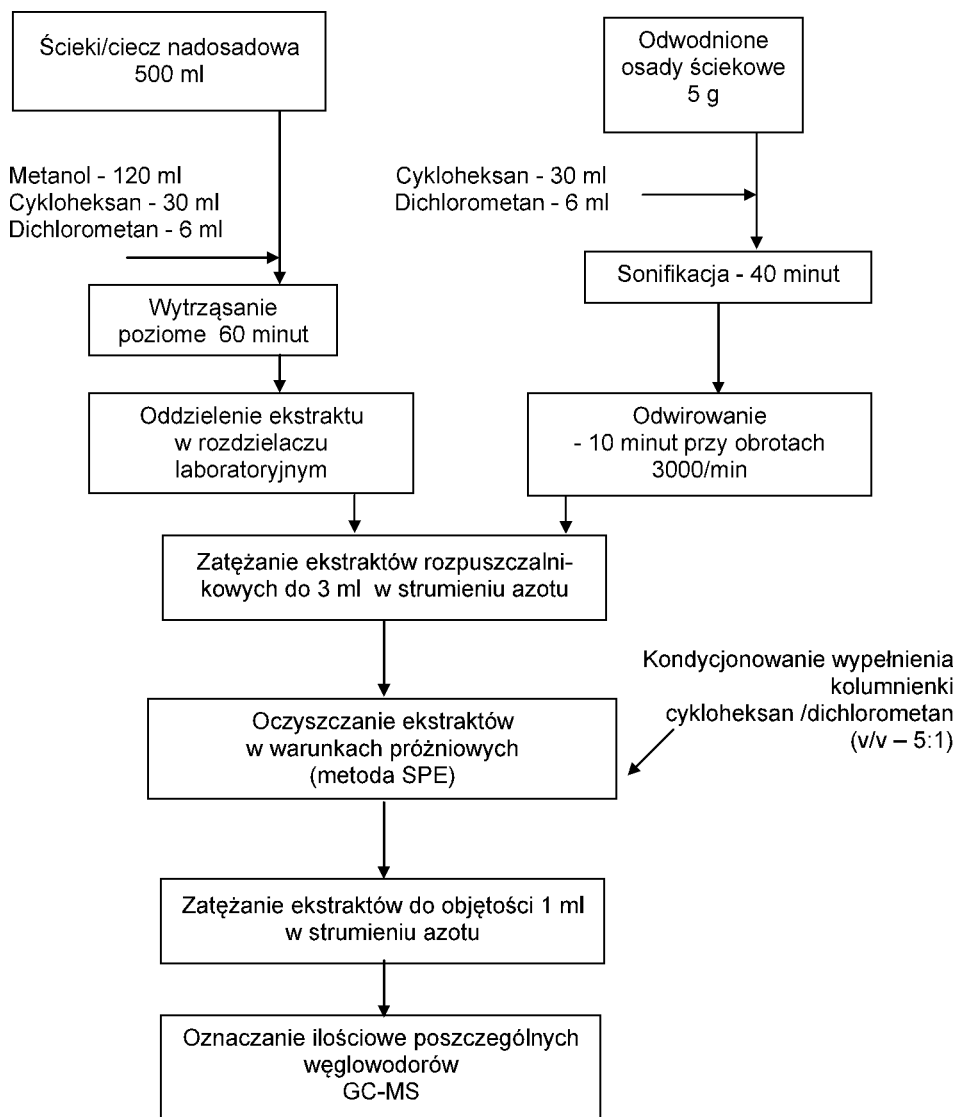
8.3.1. Oznaczenie WWA w ściekach

Badania zasadnicze poprzedzono badaniami wstępnymi polegającymi na doborze rozpuszczalników do ekstrakcji WWA i wyborze odpowiedniego sposobu oczyszczania ekstraktów. Zadowalającą wydajność ekstrakcji otrzymano przy zastosowaniu mieszaniny metanolu, cykloheksanu i dichlorometanu (v/v 20:5:1) [189].

Oczyszczanie ekstraktów prowadzono pod próżnią (w komorach SPE) na żelu krzemionkowym lub na warstwie cyjanopropylu [118]. Na rysunku 4 przedstawiono schematycznie sposób przygotowania ścieków. W celu zweryfikowania przyjętego sposobu przygotowania ścieków do ilościowego oznaczania WWA wykonano próbki kontrolne, wprowadzając do ścieków znaną ilość WWA. Wykorzystano mieszaninę standardową WWA - 16 PAH Mix w mieszaninie benzenu i dichlorometanu (v/v 1:1) o stężeniu 2000 μ g/ml każdego węglowodoru (produkcji AccuStandard Inc. USA). Mieszaninę standardową dozowano w dwóch dawkach: 30 oraz 100 μ g/l do ścieków surowych, po mechanicznym ich oczyszczaniu lub do ścieków oczyszczonych. W tabeli 10 przedstawiono wyniki tych badań.

Stopień odzysku poszczególnych węglowodorów dodawanych w mieszaninie standardowej, z uwzględnieniem zawartości początkowej, dla ścieków surowych wahał się w granicach od 30 do 74% (średnio 62%) [189]. Dla ścieków surowych najwyższy stopień odzysku, przekraczający 70%, otrzymano dla węglowodorów 5-pierścieniowych. Dla ścieków mechanicznie i biologicznie oczyszczonych stopień odzysku fluorenu, fluorantenu i benzo(k)fluorantenu przekraczał 100%. Z obliczeń statystycznych wynika, że w przypadku ścieków surowych istotne różnice pomiędzy stopniem odzysku dla różnych dawek mieszaniny standardowej wykazano dla 3-pierścieniowych WWA oraz fluorantenu i indeno(1,2,3,c,d)pirenu (tab. 10). Dla pozostałych węglowodorów ilość wprowadzonego wzorca nie miała istotnego wpływu na stopień odzysku. W przypadku ścieków oczyszczonych dla

większości badanych związków ilość wprowadzanego wzorca miała istotny wpływ na stopień odzysku.



Rys. 4. Schemat przygotowania próbek ścieków, cieczy nadosadowych oraz osadów do oznaczania WWA

Spśród badanych węglowodorów dla naftalenu otrzymywano zawsze najniższe wartości. Wynikało to z wysokich strat związanych z ulatnianiem naftalenu podczas operacji przygotowywania próbek. Średni stopień odzysku mieszaniny standardowej z pominięciem naftalenu był wysoki i przekraczał 93%. Ze względu na

wysoki stopień odzysku WWA, jaki uzyskano dla ścieków surowych zawierających zawiesiny (około 300 mg/l), przedstawioną procedurę zastosowano w dalszych badaniach do oznaczania ilościowego WWA. Otrzymane wyniki mieściły się w zakresie wartości podawanych w literaturze.

TABELA 10

Odzysk WWA ze ścieków, % (*t*-Student $t_3 = 2,776$)

WWA	Ścieki surowe			Ścieki mechanicznie oczyszczone			Ścieki oczyszczone		
	Dawka standardu		t_d niespa- rowane	Dawka standardu		t_d niespa- rowane	Dawka standardu		t_d niespa- rowane
	30 µg/l	100 µg/l		30 µg/l	100 µg/l		30 µg/l	100 µg/l	
NaI	44±5,6	30±5,6	2,47	28±5,2	63±3,6	6,19	63±10,6	48±5,6	1,86
Acyl	66±4,2	37±2,8	8,04	48±4,8	77±5,8	5,13	77±7,0	100±8,8	4,27
Ac	62±2,8	34±5,6	6,26	45±7,0	82±2,9	6,87	82±4,4	100±5,8	3,60
Flu	66±2,8	36±5,6	6,71	44±6,9	72±8,4	3,59	72±7,1	107±7,0	4,96
Fen	83±4,2	39±5,6	8,80	43±5,2	62±5,4	3,36	62±5,6	101±7,2	6,09
Antr	95±2,8	40±7,0	10,21	60±2,6	119±19	6,70	119±6,0	98±6,0	3,71
Fl	69±4,2	47±4,2	5,19	50±4,1	81±7,0	5,14	81±8,5	108±9,8	2,93
P	63±4,2	60±2,8	0,83	49±3,9	73±7,5	3,94	73±7,0	97±10,0	2,79
B(a)A*	67±2,8	66±4,2	0,28	51±3,7	65±7,2	2,74	65±5,4	91±4,2	5,20
Ch*	66±2,8	66±5,6	0,0	50±2,8	65±7,0	4,16	65±5,6	91±5,6	4,06
B(b)F*	69±4,2	65±4,2	0,94	49±1,4	61±4,2	3,79	61±6,0	74±6,8	2,30
B(k)F*	72±2,8	65±5,6	1,57	43±4,4	90±8,4	7,01	87±6,4	111±4,2	4,80
B(a)P*	74±5,6	63±2,8	2,46	47±2,8	77±7,0	5,57	77±9,8	87±9,8	1,01
D(a,h)A*	58±4,2	64±4,2	1,41	38±7,0	53±5,6	2,34	52±7,0	83±4,4	5,32
I(1,2,3,c,d)P*	53±2,8	66±4,2	3,61	48±2,8	55±7,2	1,30	54±6,4	71±4,2	3,40
B(g,h,i)P*	58±2,8	66±4,2	2,22	34±5,6	69±12,7	6,19	68±2,8	70±5,6	0,45

* - związki kancerogenne

8.3.2. Oznaczanie WWA w osadach i cieczach nadosadowych

Badania wstępne polegały na określeniu wpływu czasu nadźwiękawiania, porównaniu wydajności ekstrakcji (metodą SPE na różnych kolumnkach), a także sprawdzeniu efektywności wybranych rozpuszczalników. Wyznaczono także stopień odzysku wzorcowej mieszaniny WWA z badanych materiałów. W celu sprawdzenia dokładności przyjętej metodyki wykonano identyfikację ilościową badanych związków z wykorzystaniem materiału referencyjnego. Badania prowadzono w trzech seriach: I serię badań wykonano przy dwóch różnych czasach nadźwiękawiania: 40 lub 60 min. W II serii porównano efektywność wydzielania WWA z ekstraktów. Oczyszczanie próbek prowadzono na żelu krzemionkowym lub na cyjanopropylu (kolumnki PAH soil) w warunkach próżniowych. W III serii badań ekstrakcję prowadzono mieszaniną cykloheksanu i dichlorometanu. Na podstawie otrzymanych wyników ustalono czas nadźwiękawiania 40 minut.

Wykazano, że do oczyszczania ekstraktów można stosować zarówno kolumny PAH soil, jak i żel krzemionkowy. Mieszanina rozpuszczalników cykloheksan i dichlorometan (v/v 5:1) dawała najlepsze efekty ekstrakcji. Schematycznie sposób przygotowania osadów do oznaczania ilościowego WWA przedstawiono na rysunku 4. Po ustaleniu procedury wykonano badania odzysku WWA z osadów po wprowadzeniu mieszaniny wzorcowej. Wykorzystano standardową mieszaninę 16 WWA, którą dozowano do osadów w dawkach: 10 oraz 30 mg/kg s.m. Następnie przygotowano próbki do oznaczenia ilościowego poszczególnych WWA według ustalonej metodyki. Stopień odzysku WWA wyznaczono dla osadów surowych, przefermentowanych oraz odwodnionych. Stopień odzysku wyrażony w procentach w stosunku do ilości wprowadzonego wzorca dla badanych osadów zestawiono w tabeli 11.

TABELA 11

Odzysk WWA z osadów ściekowych, % (*t*-Student $t_d = 2,776$)

WWA	Osad surowy			Osad przefermentowany			Osad odwodniony		
	Dawka standardu		t_d niespa- rowane	Dawka standardu		t_d niespa- rowane	Dawka standardu		t_d niespa- rowane
	10 mg/kg s.m.	30 mg/kg s.m.		10 mg/kg s.m.	30 mg/kg s.m.		10 mg/kg s.m.	30 mg/kg s.m.	
Naf	30±7,0	26±5,6	0,62	44±7,9	40±7,0	0,57	47±7,2	63±10,6	2,50
Acyl	54±5,8	32±6,4	3,89	90±10,2	67±7,8	3,25	94±10,1	70±11,8	4,24
Ac	77±8,5	74±7,2	0,38	90±8,4	69±8,4	2,47	91±9,8	71±5,6	2,48
Flu	74±5,6	65±7,6	1,42	98±7,0	77±9,8	2,32	93±5,6	70±7,0	3,59
Fen	63±6,4	50±7,8	2,03	93±4,2	90±7,2	0,51	97±7,0	79±12,7	1,75
Antr	53±8,4	59±5,9	0,83	98±18,2	91±4,2	0,96	90±7,8	98±8,4	1,02
Fl	54±22,6	60±2,8	0,95	91±4,2	78±5,6	2,60	89±8,4	83±5,6	0,83
P	75±7,0	68±3,6	1,30	90±9,8	88±7,0	0,23	78±4,2	87±9,8	1,18
B(a)A*	75±6,2	68±8,4	1,25	92±5,6	66±8,4	3,61	98±10,2	77±9,8	2,76
Ch*	72±5,6	68±12,7	0,41	78±7,0	66±5,6	1,87	97±5,6	77±7,2	3,12
B(b)F*	75±7,2	77±9,8	0,23	116±11,6	65±7,2	5,41	72±10,6	73±4,2	0,60
B(k)F*	75±8,6	73±11,2	0,26	78±11,3	61±8,4	1,70	94±5,6	71±7,0	3,59
B(a)P*	70±8,4	73±8,6	0,35	76±8,3	67±7,8	1,15	93±4,2	74±5,6	3,80
D(a,h)A*	73±5,6	69±8,4	0,55	80±7,0	52±5,6	4,37	88±5,6	73±5,6	2,05
I(1,2,3,c,d)P*	69±9,8	64±5,6	0,62	62±9,8	68±9,8	0,72	65±7,2	68±8,4	0,38
B(g,h,i)P*	73±7,1	75±7,0	0,28	90±2,8	45±7,0	9,28	92±2,8	65±7,0	4,63

* - związki kancerogenne

Spośród badanych osadów najwyższy stopień odzysku WWA uzyskano dla osadów ustabilizowanych i dla węglowodorów o liczbie pierścieni od 5 do 6. Średni stopień odzysku (z wyłączeniem naftalenu jako najbardziej lotnego) zmieniał się w zakresie 65-69% i 70-88% odpowiednio dla osadu surowego i przefermentowanego. Dla osadów odwodnionych otrzymano wyniki podobne jak dla osadów przefermentowanych.

Dla osadów surowych ilość wprowadzonej mieszaniny standardowej nie miała statystycznie istotnego wpływu na stopień odzysku węglowodorów (z wyjątkiem acenaftylenu). Dla osadów przefermentowanego i odwodnionego ilość dodawanego wzorca miała zróżnicowany wpływ w odniesieniu do poszczególnych związków.

Wykazano, że stopień odzysku WWA był związany z charakterem fizyczno-chemicznym osadów, w tym ze stopniem zmineralizowania substratu organicznego. Osady przefermentowane zawierają ok. 40% mniej związków organicznych niż osady surowe [14, 60]. Uważa się otrzymane wyniki za zadowalające, gdyż w przypadku złożonych matryc organicznych, kiedy to mieszaninę wzorcową dodaje się bezpośrednio do osadów (przed wprowadzeniem rozpuszczalników), uzyskanie wyższego stopnia odzysku jest trudne do osiągnięcia. Znajduje to potwierdzenie w literaturze [70, 106].

W dalszej kolejności, w celu sprawdzenia metodyki, wyznaczono odzysk WWA z materiału certyfikowanego. Wykorzystano materiał odniesienia CRM 088 firmy niemieckiej Biochemisches Institut für Umwelt Carcinogene. Otrzymane wyniki mieściły się w zakresie wartości uzyskiwanych przez innych, którzy wykazali, że stopień odzysku WWA z osadu referencyjnego mieścił się w granicach od 70 do 95% [130].

Wcześniejsze badania wykazały obecność WWA nie tylko w osadach, ale także w cieczach nadosadowych, w przypadku osadów o wysokim uwodnieniu (przekraczającym 90%) [196]. Stężenia WWA wyznaczano zarówno dla osadów odwirowanych, jak i dla cieczy nadosadowej. W przypadku osadów odwodnionych na prasach (pobranych z oczyszczalni) stężenie WWA określono także w odciekach z odwadniania osadów. Na rysunku 4 przedstawiono schematycznie sposób przygotowania cieczy nadosadowej do oznaczeń ilościowych WWA. Tak jak w przypadku ścieków i osadów wyznaczono stopień odzysku WWA z cieczy nadosadowej. W tabeli 12 przedstawiono stopień odzysku WWA. Z uwzględnieniem naftalenu stopień odzysku wahał się w granicach od 51% (dla cieczy wydzielonej z nad osadu surowego) do 66% (dla odcieków z odwadniania osadów). Podobnie jak dla osadów, najniższy stopień odzysku uzyskano dla węglowodorów o najmniejszej masie molowej i cieczy nadosadowych obciążonych największym ładunkiem zanieczyszczeń. Najwyższe natomiast dla poliaromatów 5- i 6-pierścieniowych. Obliczenia statystyczne wykazały, że ilość dodawanych węglowodorów nie miała istotnego wpływu na stopień odzysku z cieczy nadosadowych dla większości węglowodorów.

TABELA 12

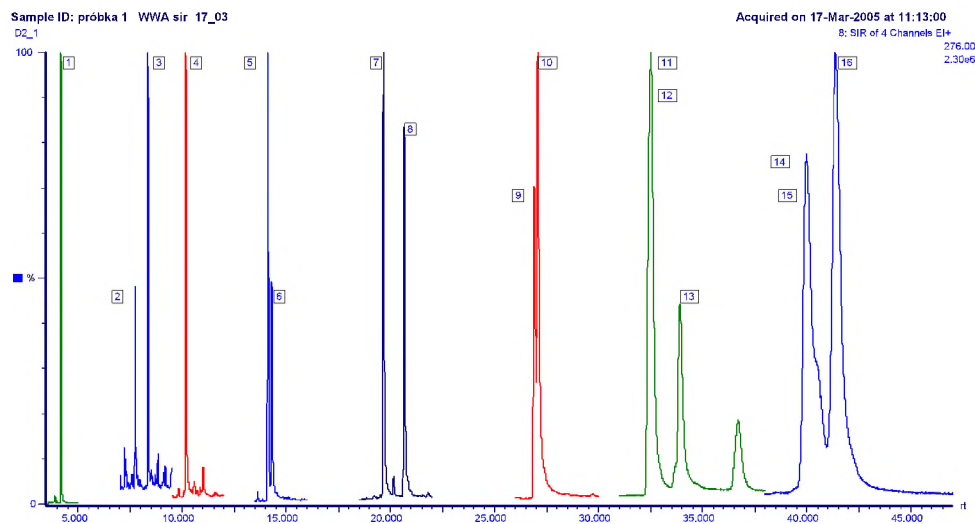
Odzysk WWA z cieczy nadosadowych, % (*t*-Student $t_d = 2,776$)

WWA	Ciecz z nad osadu surowego			Ciecz z nad osadu przefermentowanego			Odcieki z pras		
	Dawka standardu		t_d niesparowane	Dawka standardu		t_d niesparowane	Dawka standardu		t_d niesparowane
	30 µg/l	100 µg/l		30 µg/l	100 µg/l		30 µg/l	100 µg/l	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Naf	30±8,4	32±12,8	0,28	31±7,7	38±14,8	1,01	30±12,8	36±8,4	0,71
Acyl	37±8,6	44±10,5	1,24	62±11,5	60±14,8	0,45	54±5,6	47±9,8	0,87

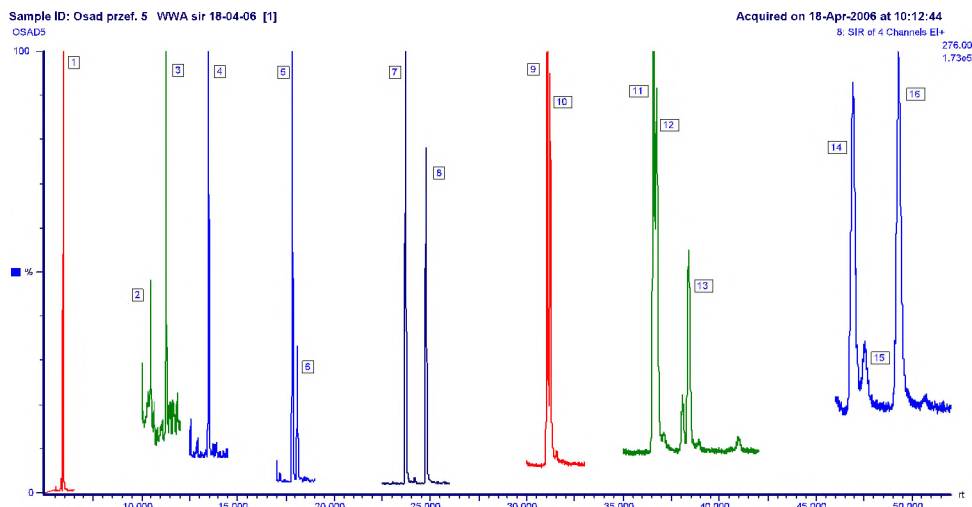
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ac	40±9,9	46±8,4	0,83	72±9,8	64±8,8	2,22	77±9,8	75±7,2	0,23
Flu	41±8,4	45±7,0	0,51	66±8,4	59±11,2	0,57	74±5,6	76±5,6	0,35
Fen	65±7,0	72±15,6	1,09	100±8,4	83±5,6	2,53	63±6,4	72±12,8	2,01
Antr	82±7,2	85±7,0	0,42	70±8,2	89±4,2	2,63	53±5,6	66±8,6	1,80
Fl	38±11,2	44±4,2	1,03	78±1,4	78±6,8	0,71	54±11,2	58±7,0	0,62
P	49±5,6	45±1,4	0,97	58±2,8	65±1,4	1,94	75±7,0	73±5,6	0,31
B(a)A*	43±7,0	45±4,2	0,34	57±11,9	62±14,2	0,78	75±8,4	78±5,8	0,42
Ch*	53±11,0	46±8,4	0,90	57±12,2	62±15,6	0,78	72±5,6	76±7,8	0,62
B(b)F*	48±5,6	44±7,0	0,62	39±7,3	63±7,0	4,12	75±7,4	82±14,2	1,09
B(k)F*	41±7,0	525,6±	1,72	59±4,2	55±4,2	0,69	75±4,8	88±4,2	3,06
B(a)P*	55±7,4	62±7,6	0,99	58±5,6	65±7,5	0,97	70±2,8	81±11,2	4,92
D(a,h)A*	30±3,6	62±9,8	4,40	48±4,8	55±9,8	1,20	73±4,6	78±2,8	1,39
I(1,2,3,c,d)P*	66±2,8	64±6,4	0,37	53±4,2	52±8,4	0,20	69±4,2	74±1,4	1,58
B(g,h,i)P*	56±2,8	63±4,2	2,53	45±8,2	50±6,2	0,93	73±5,6	78±4,2	1,00

* - związki kancerogenne

Na rysunkach 5 i 6 przedstawiono przykładowe chromatogramy dla ekstraktów odpowiednio ze ścieków i osadów ściekowych.



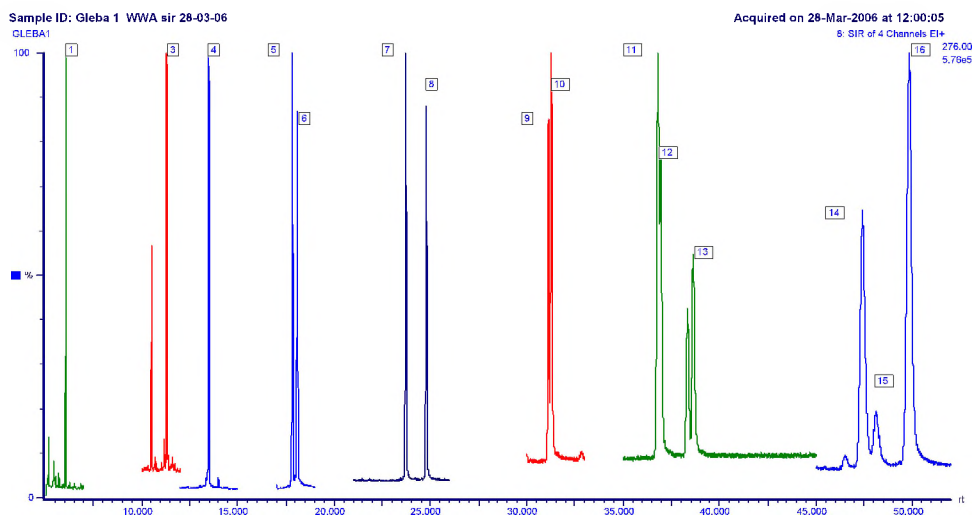
Rys. 5. Przykładowy chromatogram dla próbki ścieków: 1 - naftalen, 2 - acenaftylen, 3 - acenaften, 4 - fluoren, 5 - fenantren, 6 - antracen, 7 - fluoranten, 8 - piren, 9 - benzo(a)antracen, 10 - chryzen, 11 -benzo(b)fluoranten, 12 - benzo(k)fluoranten, 13 - benzo(a)piren, 14 - indeno(1,2,3,c,d)piren, 15 - dibenzo(a,h)antracen, 16 - benzo(g,h,i)perylen



Rys. 6. Przykładowy chromatogram dla próbki osadów: 1 - naftalen, 2 - acenaftylen, 3 - acenaften, 4 - fluoren, 5 - fenantren, 6 - antracen, 7 - fluoranten, 8 - piren, 9 - benzo(a) antracen, 10 - chryzen, 11 - benzo(b)fluoranten, 12 - benzo(k)fluoranten, 13 - benzo(a) piren, 14 - indeno(1,2,3,c,d)piren, 15 - dibenzo(a,h)antracen, 16 - benzo(g,h,i)perylene

8.3.3. Oznaczanie WWA w glebie

Procedura analityczna do oznaczeń ilościowych WWA opierała się na metodzie podawanej przez firmę Baker. Zalecanym rozpuszczalnikiem jest eter naftowy.



Rys. 7. Przykładowy chromatogram dla próbki gleby: 1 - naftalen, 3 - acenaften, 4 - fluoren, 5 - fenantren, 6 - antracen, 7 - fluoranten, 8 - piren, 9 - benzo(a)antracen, 10 - chryzen, 11 - benzo(b)fluoranten, 12 - benzo(k)fluoranten, 13 - benzo(a)piren, 14 - indeno(1,2,3,c,d)piren, 15 - dibenzo(a,h)antracen, 16 - benzo(g,h,i)perylene

TABELA 13

Odzysk WWA z gleby, % (*t*-Student $t_0 = 2,776$)

WWA	Piasek luźny		
	Dawka standardu		t_0 niesparowane
	2 mg/kg s.m.	4 mg/kg s.m.	
Naf	20±2,6	22±3,2	0,1
Acyl	22±4,1	19±2,1	0,2
Ac	23±2,2	26±2,8	0,2
Flu	36±2,8	35±6,2	2,2
Fen	77±11	52±13	2,2
Antr	66±7,1	56±4,5	3,3
Fl	82±4,2	85±8,0	1,4
P	75±10,0	72±7,2	1,1
B(a)A*	86±3,2	95±2,9	0,6
Ch*	106±3,2	98±8,2	1,9
B(b)F*	102±5,4	93±6,0	2,1
B(k)F*	82±2,9	85±3,2	2,2
B(a)P*	95±11,0	86±3,9	3,0
D(a,h)A*	85±2,5	77±3,8	2,4
I(1,2,3,c,d)P*	74±2,5	76±3,6	2,3
B(g,h,i)P*	95±2,6	86±3,8	3,3

* - związki kancerogenne

Ekstrakcję prowadzono w płucze ultradźwiękowej przez 40 minut. Otrzymane ekstrakty oddzielano od gleby w procesie odwirowania (w wirówce laboratoryjnej 2000 obr/min przez 10 minut). Ekstrakty zatężano do objętości około 1 ml w strumieniu azotu, a następnie oczyszczano na kolumnkach PAH soil w układzie próżniowym (SPE). Eluentem była mieszanina rozpuszczalników acetonitryl i toluen (v/v 4:1). Oczyszczone próbki zatężano ponownie w strumieniu azotu i kierowano do oznaczenia ilościowego WWA. Dla sprawdzenia stosowanej metodyki równolegle wyznaczono stopień odzysku mieszaniny standardowej WWA. W tabeli 13 zestawiono uzyskane stopnie odzysku dla poszczególnych związków. Dla chryzenu i benzo(b)fluorantenu wartości te przekraczały 100%. Najniższy stopień odzysku odnotowano dla naftalenu, acenaftenu i acenaftylenu. Ilość wprowadzonego wzorca do gleby nie miała wpływu na odzysk większości badanych węglowodorów z wyjątkiem benzo(a)pirenu i benzo(g,h,i)peryleny. Na rysunku 7 przedstawiono wybrany chromatogram dla próbki gleby.

9. WYNIKI BADAŃ I DYKUSJA

9.1. Zmiany ilościowe WWA w ściekach i osadach w oczyszczalni ścieków

Badania zmian WWA w ściekach i osadach pochodzących z oczyszczalni ścieków przeprowadzono w dwóch sezonach: letnim i zimowym. Pobierano próbki ścieków surowych, odpływających z piaskownika, z osadników wstępnych oraz komór osadu czynnego, a także ścieki oczyszczone. Równocześnie dokonywano poboru osadów: mineralnego, surowego, czynnego, przefermentowanego oraz odwodnionego. Jednocześnie, wykorzystując urządzenia pomiarowe w oczyszczalni, określono ilość przepływających ścieków i osadów. W tabeli 14 zestawiono wielkości dobowych przepływów ścieków i osadów w opróbowanej oczyszczalni.

Przepływ ścieków i osadów przez oczyszczalnię, m³/d

TABELA 14

Ścieki	Przepływ ścieków		Osady	Przepływ osadów	
	Sezon letni	Sezon zimowy		Sezon letni	Sezon zimowy
Surowe	58 850	59 910	Mineralny	50	50
Odpływające z piaskownika	58 800	59 860	Surowy	440	450
Mechanicznie oczyszczone	58 360	59 410	Czynny	450	470
Po reaktorach biologicznych	58 600	59 660	Przefermentowany	890	920
Oczyszczone	57 910	58 940	Przefermentowany dwustopniowo	890	920
			Odwodniony	220	240

Na podstawie oznaczonych stężeń WWA i wielkości przepływów obliczono dobowe ładunki tych związków w ściekach i osadach. Średnie wartości wyznaczonych ładunków poszczególnych związków w badanych ściekach wraz z odchyleniem standardowym zestawiono w tabeli 15. Dobowy ładunek tych związków wprowadzany do oczyszczalni ze ściekami surowymi wynosił 309,8 g/d w sezonie letnim i 419,1 g/d w sezonie zimowym (2- i 3-pierścieniowe stanowiły 60-78%, a 6-pierścieniowe 2-5%). Ładunek kancerogennych węglowodorów wynosił średnio 36 g/d w lecie i ponad 2-krotnie więcej w zimie. Spośród nich ilość dobową

B(a)P jako związku najbardziej toksycznego wynosiła 4,2 g/d w lecie i 10,7 g/d w zimie. W ściekach pozbawionych zawieszin mineralnych oraz w ściekach odpływających z osadników wstępnych obliczeniowe ładunki 16 WWA były niższe kolejno o 11 i o 38% od ładunku tych związków w ściekach surowych.

TABELA 15

Ładunki WWA w ściekach, g/d

WWA	Ścieki				
	Surowe	Odpływające z piaskownika	Mechanicznie oczyszczone	Po reaktorach biologicznych	Oczyszczone
Naf	175,8±26,5 ¹⁾ 115,7±5,9 ²⁾	148,0±15,2 93,3±31,9	136,9±11,9 63,3±0,8	155,7±3,8 168,8±2,4	6,9±2,5 61,6±11,2
Acyl	5,7±0,1 11,0±0,35	5,55±0,05 10,0±1,8	13,8±1,1 17,9±1,3	10,85±1,05 61,4±6,1	0,75±0,55 0,5±0
Ac	10,5±0,05 18,4±0,3	11,95±0,25 30,8±5,2	20,0±0,8 23,5±2,4	6,9±1,5 22,4±3,0	0,75±0,45 0,75±0,15
Flu	9,7±0,3 22,2±2,2	11,15±0,35 15,8±2,1	2,7±0,1 16,7±2,7	5,35±0,05 14,9±2,3	1,1±0,7 0,6±0,2
Fen	33,3±1,1 71,2±7,2	32,6±3,5 37,8±26,2	6,65±0,15 31,4±0,4	34,05±6,15 52,7±4,6	2,8±1,3 1,9±0,2
Antr	5,9±0,2 13,8±1,0	5,9±0,1 9,8±0,1	1,55±0,05 9,1±0,4	1,1±0,1 8,0±2,6	0,85±0,55 0,3±0
Fl	18,7±1,95 47,2±5,2	17,1±0,9 29,7±0,2	2,45±0,05 16,5±1,3	0,75±0,05 4,1±0,3	2,45±1,55 1,05±0,05
P	15,6±1,65 36,4±2,1	17,85±5,25 23,7±0,8	2,1±0,3 14,2±0,9	8,35±1,15 21,4±1,9	3,05±2,25 1,1±0
B(a)A*	6,4±1,0 14,8±0,1	4,7±0,2 8,4±0,8	7,85±1,85 13,1±1,0	5,25±1,25 14,9±2,5	4,55±2,75 0,45±0,05
Ch*	7,2±0,05 13,5±1,4	6,4±0,4 9,2±1,1	1,1±0,1 6,6±0,8	8,7±0,3 21,1±1,8	5,0±3,1 0,55±0,05
B(b)F*	5,8±0,95 12,1±3,0	3,85±0,05 7,3±0,4	0,95±0,25 5,0±0,1	2,55±0,45 6,2±0,9	1,5±0,4 0,35±0,05
B(k)F*	4,1±0,6 12,9±0,7	2,3±0,1 5,8±0,9	6,25±0,25 4,1±0,1	3,55±0,45 12,7±6,5	1,3±0,7 0,45±0,05
B(a)P*	4,2±0,4 10,7±1,8	2,7±0,1 6,7±0,4	0,65±0,25 5,4±0,1	1,15±0,15 6,3±1,7	3,85±2,65 0,3±0,1
D(a,h)A*	2,6±0,5 1,8±0,1	0,9±0,1 0,75±0,05	n.w 0,6±0,1	0,75±0,25 5,3±2,0	3,6±3,5 0,15±0,05
I(1,2,3,c,d)P*	3,3±1,3 4,5±1,5	2,3±0,3 4,0±0,1	0,55±0,05 3,6±0,1	0,95±0,15 6,0±2,7	3,8±2,6 0,3±0,1
B(g,h,i)P*	2,4±0,1 5,2±0,5	2,3±0,5 3,7±0,5	4,8±0,6 3,0±0,1	2,8±0,5 9,0±3,8	3,9±2,7 0,2±0
Suma WWA	309,8±16 419,1±31,9	275,3±5,3 316,1±18,3	168,8±11,7 231,2±4,0	248,4±14,5 435,3±45,3	46,0±29,4 70,3±11,7
Kancerogenne	36,0±4,9 75,5±9,1	25,45±1,75 45,85±8,25	22,15±3,35 41,4±2,4	25,7±3,5 81,5±21,9	27,5±18,4 27,5±0,4

* - związki kancerogenne

¹⁾ sezon letni - I seria

²⁾ sezon zimowy - II seria

W piaskowniku uzyskano obniżenie dobowej ilości węglowodorów kancerogennych o 29% (lato) i o 39% (zima), a w osadnikach o dalsze 13 i 10%. Najwyższy ubytek B(a)P, wynoszący ponad 76%, odnotowano w ściekach poddawanych sedymentacji w osadnikach wstępnych w sezonie letnim.

Uważa się, że spadek ilości WWA w ściekach był głównie wynikiem sorpcji na cząstkach stałych, gdyż jednocześnie odnotowano wysokie zawartości tych związków w osadach wydzielonych ze ścieków. Ubytek węglowodorów o wysokiej rozpuszczalności (2- i 3-pierścieniowych) nie przekraczał 20%, natomiast o niskiej (4- 5- i 6-pierścieniowych) był wyższy od 40%.

W ściekach odpływających z reaktorów biologicznych (mieszanina ścieków z osadem czynnym) ładunek 16 WWA był o 50 i 75% wyższy niż w ściekach po mechanicznym oczyszczaniu odpowiednio w lecie i w zimie. Ładunek kancerogennych związków pozostawał na podobnym poziomie latem, lecz w zimie był znacząco wyższy i sięgał 81 g/d. Z kolei zmiany dobowej ilości B(a)P były znaczące w sezonie letnim (o 77% wyższe) i jedynie o 17% wyższe niż w ściekach przed reaktorami. Wzrost ładunku WWA mógł być wynikiem ciągłej recyrkulacji osadów wydzielonych w osadnikach wtórnych do reaktorów biologicznych lub/i desorpcji tych związków do fazy wodnej. Możliwe było także, aby analizowane węglowodory powstawały okresowo jako produkty przemian biochemicznych złożonych struktur organicznych.

W ściekach oczyszczonych pobranych z odpływu osadników wtórnych ładunek WWA wahał się w granicach od 16,6 do 82,0 kg/d (średnio 46 g/d w sezonie letnim i 70,3 g/d w sezonie zimowym). Ładunek związków rakotwórczych pozostawał bez zmian i wynosił 27,5 g/d, co stanowiło 40-60% sumarycznej ilości WWA. W sezonie letnim ilość B(a)P odprowadzanego do odbiornika wraz ze ściekami oczyszczonymi wynosiła 3,85 g/d, a w sezonie zimowym - 0,3 g/d.

Procesy mechaniczno-biologiczne zastosowane w opróbowanej oczyszczalni pozwoliły na usunięcie ze ścieków 82-85% sumarycznej ilości WWA, co nie odbiegało od danych opublikowanych przez Rogersa (efektywność usuwania WWA z fazy wodnej nie przekraczała 90%) [144]. Z kolei ubytek związków rakotwórczych w ściekach nie przekraczał 64% w zimie. W sezonie letnim był jeszcze niższy i nie przekraczał 23%. Było to związane przede wszystkim z kumulacją tych związków na cząstkach zawieszin, dlatego obniżaniu się stężeń WWA w ściekach towarzyszyła wysoka ich zawartość w osadach. W tabelach 16 i 17 przedstawiono ładunki WWA w poszczególnych strumieniach osadów i cieczy nadosadowych.

W osadach mineralnych (z piaskownika) ładunek WWA był stosunkowo niski i nie przekraczał 1,2 g/d (w tym węglowodory toksyczne stanowiły 50-60%). Podobną ilość WWA w ciągu doby zawierały ciecze nadosadowe oddzielane podczas odwadniania osadów (od 0,57 do 1,01 g/d). W osadach surowych pobranych z zagęszczaczy osadników wstępnych ładunek sumaryczny 16 WWA był około 30-krotnie wyższy niż w osadach mineralnych i wynosił 29-42 g/d. W cieczy nadosadowej znad osadu surowego dobową ilość analizowanych poliaromatów nie przekraczała 3,3 g. Ładunek WWA wprowadzany do komór fermentacji z uwzględnieniem wód nadosadowych wraz z osadami surowymi wynosił średnio 39,15 i 38,26 g/d, a z osadem nadmiernym 23,49 i 33,16 g/d, od-

powiednio w lecie i w zimie. Dobowy ładunek badanych węglowodorów w osadach odprowadzanych z zamkniętych komór fermentacji przekraczał średnio 68 kg/d w sezonie letnim i 74 g/d w sezonie zimowym. Podobnie jak w osadach, również ciecze nadosadowe charakteryzowały się wysokim ładunkiem tych związków (od 5,4 do 16,3 g/d). Dobowa ilość związków niebezpiecznych w osadach przefermentowanych stanowiła 20% sumarycznej ilości badanych węglowodorów.

TABELA 16

Ładunki WWA w osadach ściekowych, g/d

WWA	Osady					
	Mineralne	Surowe	Czynne	Przefermentowane	Przefermentowane dwustopniowo	Odwodnione
Naf	0,21±0,04 ¹⁾ 0,25±0,01 ²⁾	2,45±0,35 16,9±2,1	2,95±0,54 11,5±0,4	5,85±0,45 17,9±2,9	6,6±0,1 12,8±0,7	4,2±0,1 7,4±0,2
Acyl	0,06±0,02 0,07±0,01	0,6±0,10 0,9±0,3	0,4±0,1 0,45±0,05	0,9±0,1 0,9±0,3	1,0±0,2 0,3±0,1	2,6±0,85 2,3±0,1
Ac	0,03±0,01 0,04±0,01	1,0±0,2 1,6±0,4	1,15±0,25 0,45±0,05	6,35±0,45 6,5±0,8	4,8±1,1 1,3±0,3	1,5±0,55 1,2±0,2
Flu	0,04±0,01 0,05±0,01	1,35±0,25 2,2±0,8	0,95±0,25 0,45±0,05	5,6±0,7 6,5±1,8	5,6±0,1 2,8±0,3	4,9±0,65 1,8±0,4
Fen	0,09±0,01 0,11±0,03	5,0±1,4 3,3±0,2	3,9±1,6 1,35±0,05	16,6±1,4 19,2±2,5	17,15±2,95 20,1±0,1	15,8±1,8 7,4±0,2
Antr	0,03±0,01 0,04±0,01	3,65±2,5 0,75±0,15	0,7±0,1 0,45±0,05	3,75±0,65 3,2±0,1	3,5±0,5 2,2±0,1	5,6±0,8 1,4±0,04
Fl	0,11±0,02 0,12±0,03	3,85±1,25 2,4±0,6	3,05±0,35 1,05±0,05	9,0±1,5 7,8±1,0	9,95±2,75 6,8±0,7	4,9±1,75 5,14±0,38
P	0,10±0,02 0,012±0,02	2,8±0,7 2,5±1,0	1,8±0,5 1,25±0,05	6,3±1,1 4,1±0,8	7,1±1,1 5,2±0,6	16,7±4,25 4,22±0,18
B(a)A*	0,06±0,01 0,06±0,02	0,9±0,3 0,7±0,2	0,65±0,25 1,95±0,05	1,95±0,35 1,9±0,4	5,4±2,8 1,8±0,2	4,8±0,65 1,88±0,02
Ch*	0,06±0,01 0,07±0,02	1,05±0,15 0,55±0,05	1,1±0,3 2,55±0,05	2,1±0,3 1,0±0,1	3,05±0,55 2,2±0,4	2,8±0,65 1,98±0,1
B(b)F*	0,03±0,005 0,03±0,005	1,0±0,1 0,95±0,05	1,3±0,5 1,6±0	3,1±0,7 1,1±0,1	3,4±0,7 2,0±0,2	1,6±0,7 3,38±1,0
B(k)F*	0,02±0,005 0,03±0,005	0,8±0,2 0,45±0,05	1,0±0,3 0,9±0	1,25±0,15 0,9±0,2	1,5±0,1 1,2±0,1	0,5±0,2 0,54±0,02
B(a)P*	0,03±0,005 0,04±0,01	0,65±0,05 0,55±0,05	1,1±0,3 1,9±0	1,8±0,3 2,2±0,4	2,5±0,3 2,2±0,4	0,8±0,05 1,28±0,06
D(a,h)A*	0,01±0,005 0,02±0	3,9±2,2 0,25±0,15	0,25±0,05 1,95±0,05	0,7±0,2 0,35±0,05	3,45±0,55 0,48±0,01	0,3±0,1 0,5±0,04
I(1,2,3,c,d)P*	0,02±0,005 0,03±0	0,4±0,2 0,65±0,15	0,8±0,2 1,8±0	1,5±0,3 0,35±0,05	1,5±0,2 1,02±0,01	0,2±0,1 0,72±0,04
B(g,h,i)P*	0,01±0,005 0,01±0	7,65±0,45 0,5±0	1,0±0,3 1,9±0	2,05±0,45 0,35±0,05	11,4±1,8 11,05±0,05	1,0±0,4 0,64±0,12
Suma WWA	0,91±0,2 1,13±0,06	37,05±4,95 35,3±6,6	22,1±5,9 31,3±0,3	68,8±8,7 74,3±11,4	80,8±1,8 74,2±1,6	68,2±11,85 42,4±2,58
Kancerogenne	0,24±0,05 0,29±0,06	16,35±3,65 4,6±0,6	7,2±2,2 14,55±0,15	14,45±2,75 8,15±1,35	32,2±7,05 22,4±1,38	12,0±2,65 10,92±1,3

* - związki kancerogenne

¹⁾ sezon letni - I seria

²⁾ sezon zimowy - II seria

TABELA 17

Ładunki WWA w cieczach nadosadowych, g/d

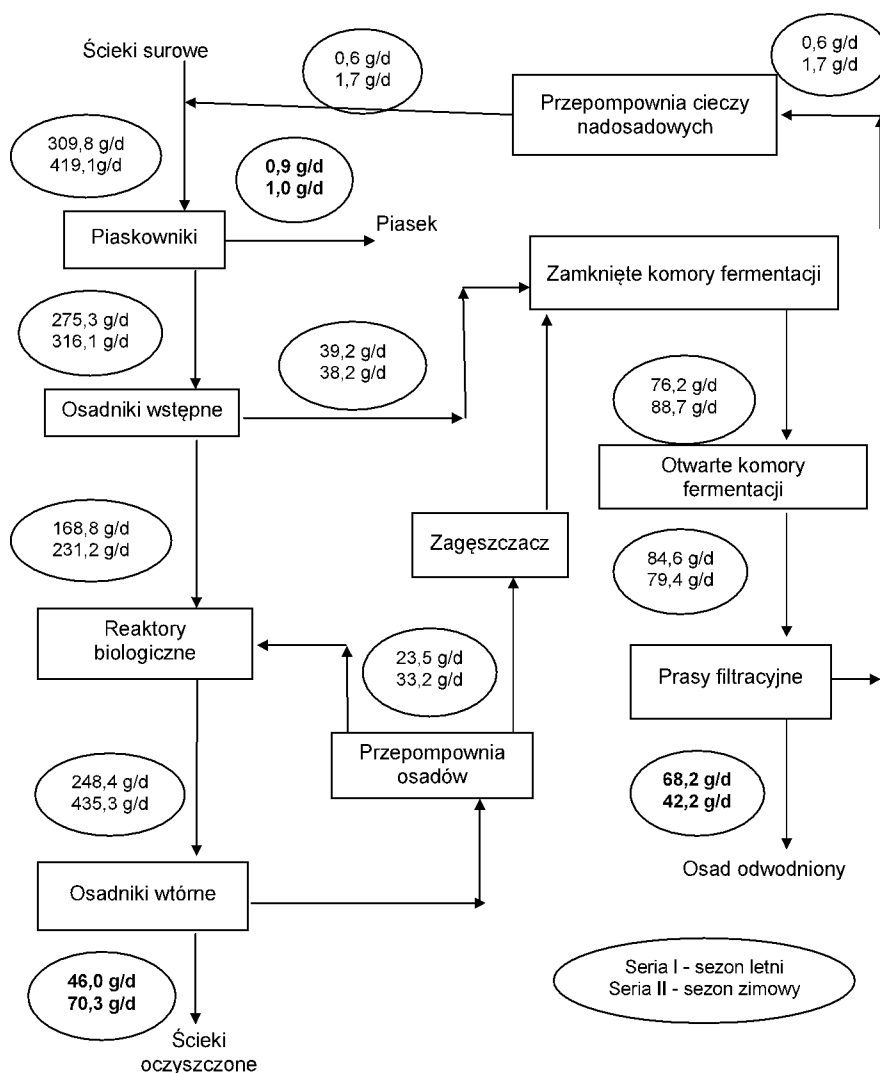
WWA	Ciecze nadosadowe					
	Znad osadu mineralnego	Znad osadu surowego	Znad osadu czynnego	Znad osadu przefermentowanego	Znad osadu przefermentowanego dwustopniowo	Odcieki z odwadniania osadów
Naf	0,1±0,01 ¹⁾ 0,15±0,05 ²⁾	0,35±0,05 2,2±0,1	0,2±0,02 1,27±0,006	2,9±0,8 2,2±0,4	1,05±0,05 1,23±0,01	0,2±0 0,65±0,05
Acyl	0,08±0,01 0,08±0,01	0,1±0 0,06±0,02	0,02±0,01 0,03±0,01	0,2±0,1 0,3±0,1	0,05±0 0,08±0,01	0,01±0 0,04±0,01
Ac	0,04±0 0,06±0	0,15±0,05 0,06±0,03	0,1±0,005 0,05±0,01	0,36±0,01 1,3±0,2	0,1±0 0,75±0,05	0,03±0,01 0,17±0,03
Flu	0,04±0,01 0,04±0,01	0,25±0,05 0,06±0,03	0,1±0,005 0,05±0,01	0,48±0,14 1,5±0,2	0,2±0 0,18±0,01	0,035±0,005 0,18±0,03
Fen	0,1±0,02 0,15±0,05	0,7±0,3 0,08±0,02	0,33±0,06 0,10±0,02	0,63±0,1 3,7±0,3	0,65±0,05 0,7±0,02	0,09±0,01 0,32±0,04
Antr	0,01±0,005 0,05±0,01	0,18±0,12 0,16±0,02	0,07±0,005 0,03±0,01	0,18±0,01 0,95±0,15	0,1±0 0,24±0,03	0,015±0,005 0,05±0,02
FI	0,04±0,01 0,09±0,01	0,35±0,15 0,03±0,01	0,19±0,03 0,07±0,02	0,36±0,1 1,8±0,2	0,4±0 0,47±0,04	0,04±0,01 0,11±0,01
P	0,05±0,01 0,06±0,01	0,2±0,1 0,02±0,005	0,14±0,02 0,09±0,02	0,31±0,09 1,25±0,25	0,3±0 0,36±0,01	0,04±0,01 0,10±0,01
B(a)A*	0,03±0,01 0,05±0,01	0,04±0,02 0,004±0,0005	0,05±0,015 0,02±0,005	0,09±0,01 0,4±0,1	0,35±0,05 0,19±0,01	0,015±0,005 0,03±0,01
Ch*	0,04±0 0,06±0,01	0,06±0,01 0,02±0,01	0,055±0,005 0,03±0,01	0,07±0,02 0,4±0,2	0,1±0 0,28±0,03	0,015±0,005 0,065±0,005
B(b)F*	0,05±0,01 0,08±0,01	0,06±0,01 0,10±0,03	0,03±0 0,01±0,005	0,26±0,1 0,1±0	0,1±0 0,21±0,04	0,02±0 0,004±0,0005
B(k)F*	0,02±0,01 0,03±0,01	0,02±0,01 0,07±0,02	0,04±0,005 0,02±0,009	0,23±0,12 0,2±0	0,1±0 0,12±0,03	0,015±0,005 0,005±0
B(a)P*	0,02±0,01 0,04±0,01	0,13±0,03 0,09±0,03	0,04±0 0,02±0,005	0,48±0,15 0,15±0,05	0,1±0 0,15±0,02	0,015±0,005 0,004±0
D(a,h)A*	0,01±0 0,02±0,005	0,02±0,0005 0,01±0,005	0,01±0 0,04±0,001	0,28±0,04 0,1±0	0,03±0 0,07±0,01	0,015±0,005 0,035±0,005
I(1,2,3,c,d)P*	0,015±0,005 0,02±0,005	0,02±0 0,013±0,004	0,01±0,004 0,01±0,004	0,28±0,05 0,1±0	0,06±0 0,09±0,01	0,015±0,005 0,001±0
B(g,h,i)P*	0,02±0,005 0,02±0,005	0,02±0,005 0,004±0,001	0,02±0 0,01±0,003	0,27±0,08 0,1±0	0,06±0 0,08±0,01	0,015±0,005 0,021±0,001
Suma WWA	0,58±0,01 1,0±0,01	2,10±0,422 2,96±0,32	1,39±0,17 1,86±0,28	7,4±2,0 14,4±1,9	3,75±0,05 5,23±0,13	0,595±0,095 1,67±0,04
Kancerogenne	0,205±0,05 0,32±0,06	0,37±0,085 0,311±0,1	0,255±0,029 0,16±0,03	1,96±0,057 1,55±0,35	0,9±0,05 1,19±0,16	0,125±0,035 0,165±0,02

* - związki kancerogenne

¹⁾ sezon letni - I seria²⁾ sezon zimowy - II seria

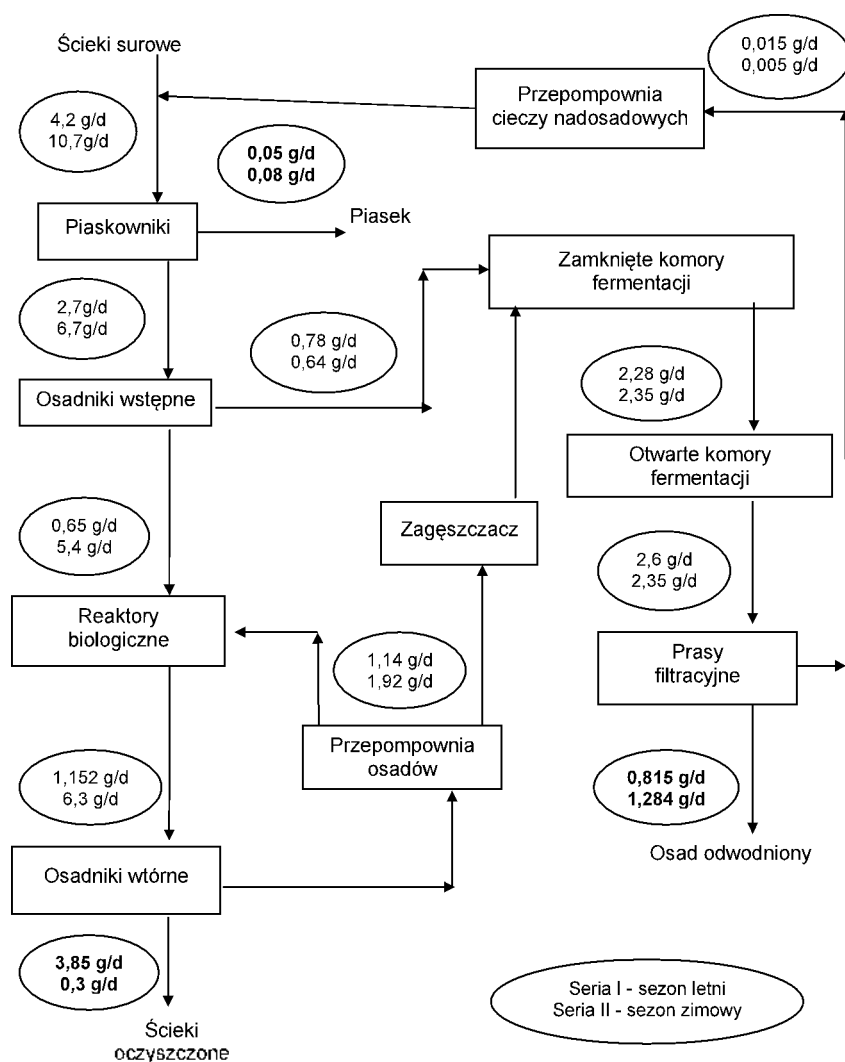
Proporcje poszczególnych węglowodorów w ogólnej ilości WWA dla większości pozostały identyczne w obu osadach z wyjątkiem acenaftenu i acenaftyleny. Należy dodać, że podczas fermentacji osadów (mineralizacji substratu organicznego) następował od 2,0 do 2,5-krotny ubytek suchej masy osadów. Ze względu na od-

niesienie stężeń WWA do jednostki suchej masy osadu można sądzić, że te związki, których stężenie wzrosło w mniejszym stopniu, mogły ulec beztlenowej biodegradacji (acenaftylen, chryzen, benzo(k)fluoranten), natomiast te, których stężenie wzrosło ponad krotność ubytku suchej masy, mogły być uwalniane z matrycy podczas procesu zgazowania substratu organicznego. Dotyczyłoby to zwłaszcza ace-naftenu, antracenu, fluorenu i indeno(1,2,3,c,d)pirenu, których stężenia wzrosły ponad 5-krotnie. W osadach przefermentowanych dwustopniowo pobranych z otwartych komór fermentacji ładunki WWA kształtowały się w zakresie od 72.6 do 82.6 g/d, w tym związków toksycznych było od 24 do 33 g/d. Ładunek B(a)P pozostawał bez zmian po fermentacji w zamkniętych i otwartych komorach i wynosił średnio 2.5 g/d (rys. 8).

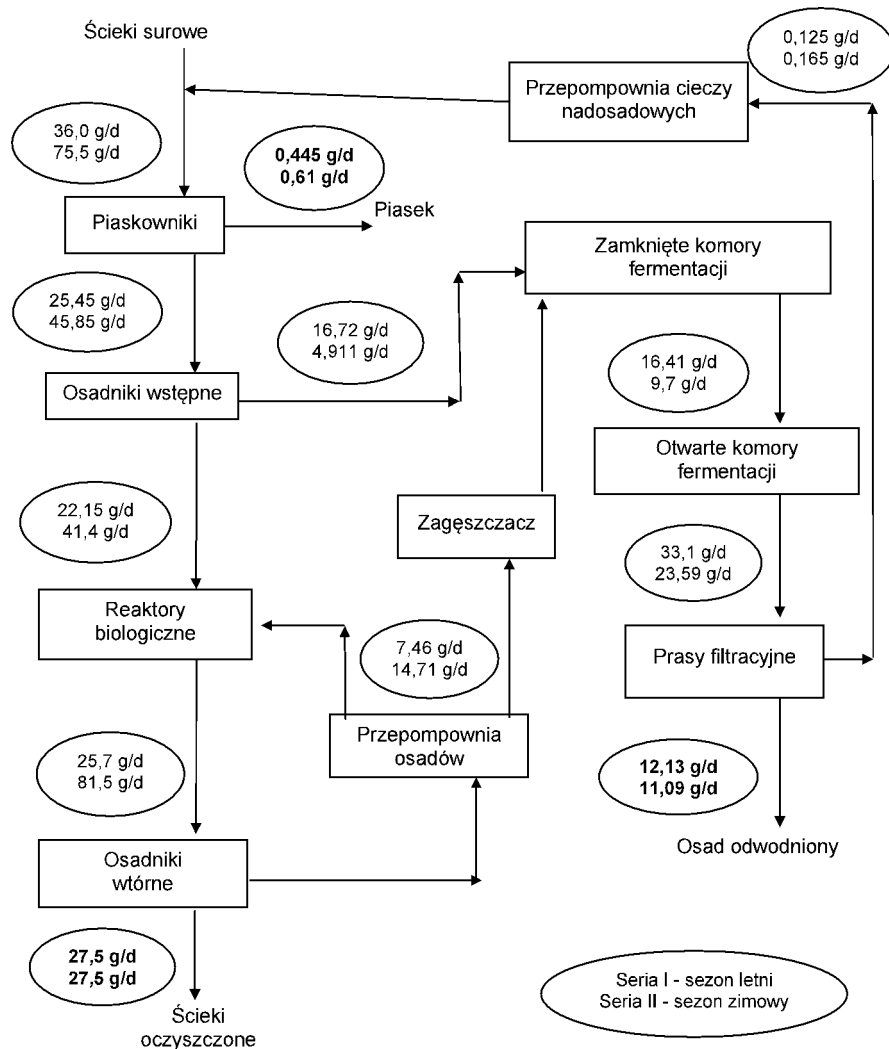


Rys. 8. Bilans masowy WWA w oczyszczalni ścieków

W osadach odwodnionych pobranych z pras filtracyjnych obliczeniowy ładunek 16 WWA wynosił około 42 g/d w sezonie zimowym i dochodził do 80 g/d w letnim. Udział związków rakotwórczych sięgał 26%. Obniżenie ilości WWA w osadach było wynikiem sorpcyjnego oddziaływania polielektrolitu dodawanego do osadów. Obliczeniowe ładunki badanych węglowodorów w odciekach były porównywalne z obecnymi w cieczy znad osadu mineralnego (0,6-1,7 g/d). Wprowadzanie odcieków z odwadniania osadów do ścieków surowych nie wpływało znacząco na obciążenie oczyszczalni WWA. Na rysunkach 9-10 przedstawiono schematycznie oczyszczalnię ścieków wraz z naniesionymi punktami pomiarowymi i wartościami średnich dobowych ładunków odpowiednio B(a)P oraz kancerogennych węglowodorów w ściekach, osadach ściekowych i cieczach nadosadowych.



Rys. 9. Bilans masowy B(a)P w oczyszczalni ścieków



Rys. 10. Bilans masowy kancerogennych WWA w oczyszczalni ścieków

Obliczeniowe ładunki WWA wskazały na pewne rozbieżności w bilansowaniu tych związków w poszczególnych urządzeniach, zwłaszcza w reaktorach biologicznych, osadnikach wtórnych i zamkniętych komorach fermentacji. Świadczy to zarówno o jednocześnie zachodzących procesach degradacji węglowodorów, jak również możliwości ich uwalniania z matrycy organicznej podczas mineralizacji substratu organicznego. Spośród destrukcyjnych procesów za najważniejsze uznać należy utlenianie, fotolizę i biodegradację [136]. Uważa się, że duży wpływ na obniżanie zawartości WWA w ściekach miała sorpcja na cząstkach stałych, co szczególnie zaznaczyło się podczas sedymentacji w osadniku wtórnym przy długim, sięgającym 12 godzin, czasie zatrzymania ścieków [59]. Z drugiej strony można stwierdzić, że podczas rozkładu złożonych związków organicznych (w wa-

runkach aerobowych i anaerobowych) badane węglowodory mogły powstawać jako produkty pośrednie. Dlatego w odpowiednich warunkach oznaczano wyższe ilości badanych węglowodorów.

Podsumowując, można stwierdzić, że dobowy ładunek WWA odprowadzany do środowiska w przyjętych okresach badawczych przekraczał 100 g niezależnie od pory roku (112,5 g/d w zimie i 114,2 g/d w lecie) i stanowił ok. 37% dopływającego do oczyszczalni. Dla przyjętych okresów badawczych również ilości kancerogenów były niezmiennie i sięgały 39 g/d. Na uwagę zasługuje fakt, że w sezonie letnim ładunek tych WWA w ściekach oczyszczonych był na podobnym poziomie jak w surowych.

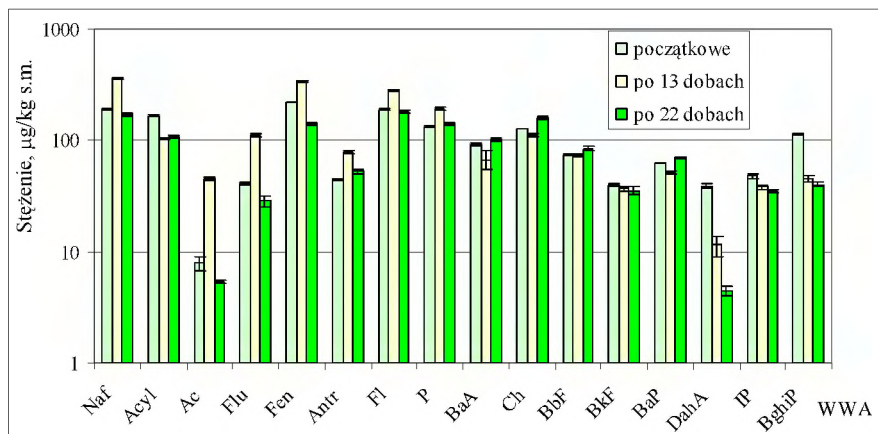
Wraz z oczyszczonymi ściekami do odbiornika dopływało od 16,6 do 75,4 g/d WWA w okresie letnim i od 38,6 do 82 g/d w zimowym, co stanowiło 15-17% ogólnej ilości tych związków odprowadzanych poza oczyszczalnię. W przypadku ścieków oczyszczonych ładunek kancerogennych węglowodorów, niezależnie od pory roku, pozostawał na poziomie 27,5 g/d. Znacznie różniły się natomiast, w badanych sezonach, ilości B(a)P (3,9 g/d - lato i 0,3 g/d - zima). Ponadto w sezonie letnim ładunek tego związku w ściekach surowych i oczyszczonych był na podobnym poziomie i wynosił odpowiednio 4,2 i 3,85 g/d. Kolejnym nośnikiem WWA, wraz z którym związki te transportowane są do środowiska, są osady ściekowe. Ładunek tych związków w osadach ustabilizowanych biochemicznie i odwodnionych oraz mineralnych wahał się w granicach od 41 do 81 g/d. Również i w przypadku osadów ilości kancerogenów pozostawały na poziomie 11-12 g/d niezależnie od pory roku.

9.2. Zmiany ilościowe WWA w osadach i cieczach nadosadowych podczas fermentacji

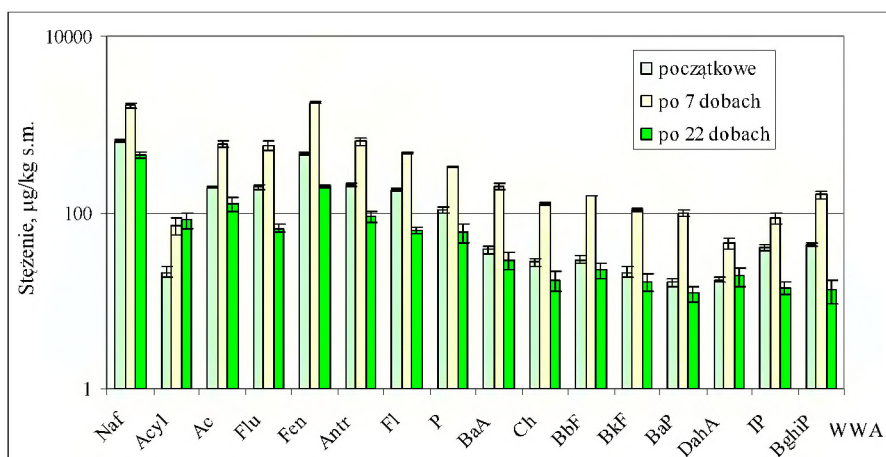
Badania zmian zawartości WWA w osadach i cieczach nadosadowych prowadzono dla osadów surowego i przefermentowanego zmieszanych w proporcji 1:20, 1:4, 1:1, 1:15. Codzienna kontrola produkcji biogazu wykazała, że sumaryczna objętość biogazu dla poszczególnych hodowli zmieniała się w granicach od 3,3 do 5,7 litra. Osady po procesie fermentacji charakteryzowały się uwodnieniem wynoszącym średnio 98% i niskim - od 38 do 45% - udziałem substancji organicznej. Odnotowano także prawidłowy wzrost p_{II} do wartości średnio 7,8 i spadek zawartości lotnych kwasów tłuszczowych do wartości w granicach 160-240 mg CH₃COOH/l.

9.2.1. Zmiany ilościowe WWA w osadach i cieczach nadosadowych podczas fermentacji osadów zmieszanych w stosunku objętościowym 1:20

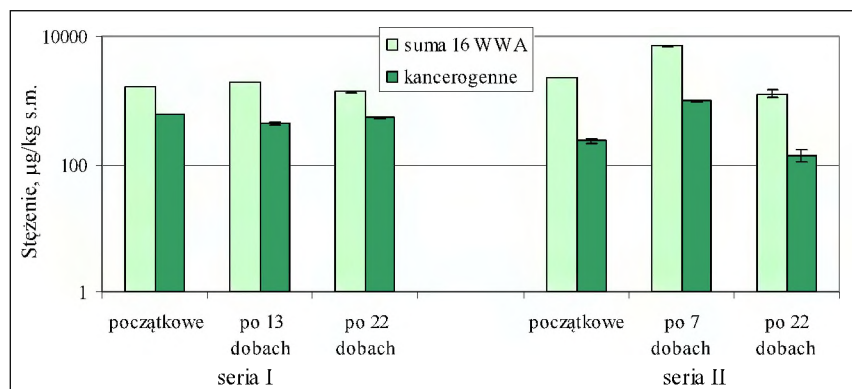
Wyniki zmian stężenia poszczególnych WWA w osadach podczas fermentacji przedstawiono na rysunkach 11 i 12 odpowiednio w serii I i serii II, na rysunku 13 natomiast zmiany ilościowe stężenia 16 WWA i związków kancerogennych.



Rys. 11. Zmiany stężeń WWA w osadach podczas fermentacji - seria I



Rys. 12. Zmiany stężeń WWA w osadach podczas fermentacji - seria II



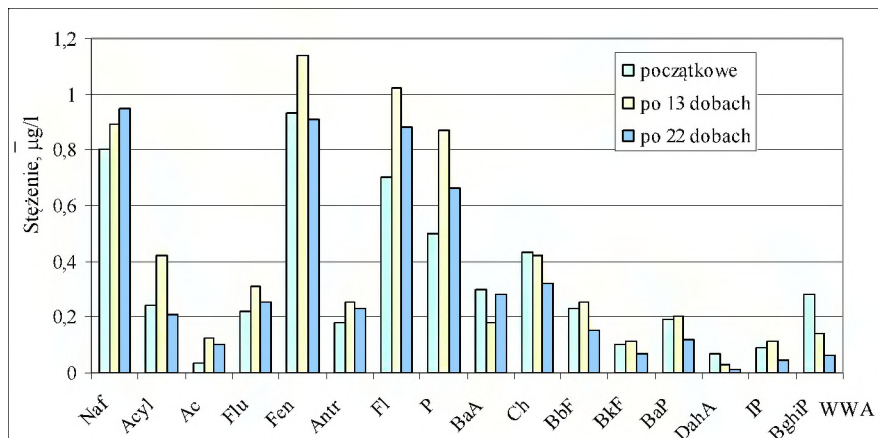
Rys. 13. Zmiany stężeń 16 WWA i węglowodorów kancerogennych w osadach podczas fermentacji

Sumaryczna zawartość początkowa 16 WWA w osadach wahała się w zakresie od 1582 do 2258 $\mu\text{g/kg s.m.}$ (rys. 13). Dominującymi były naftalen, fenantren i fluoranten (rys. 11). W osadach po 13 dobach fermentacji (seria I) odnotowano około 2-krotnie wyższe stężenie tych węglowodorów. Sumaryczne stężenie jednak było na podobnym poziomie w odniesieniu do osadu na początku eksperymentu i wynosiło 1945 $\mu\text{g/kg s.m.}$ (rys. 13). Również w II serii badań po 7 dobach fermentacji zaobserwowano około 4-krotnie wyższe stężenie naftalenu i fenantrenu (rys. 12). Po 22 dobach inkubacji stężenie sumaryczne WWA kształtowało się w zakresie od 1303 do 1399 $\mu\text{g/kg s.m.}$ w serii I i od 1101 do 1423 $\mu\text{g/kg s.m.}$ w serii II (rys. 13). Zawartość związków rakotwórczych wynosiła początkowo w osadach 590 lub 230 $\mu\text{g/kg s.m.}$ odpowiednio w seriach I i II. Stanowiły one od 10 do 40% sumarycznej zawartości 16 WWA.

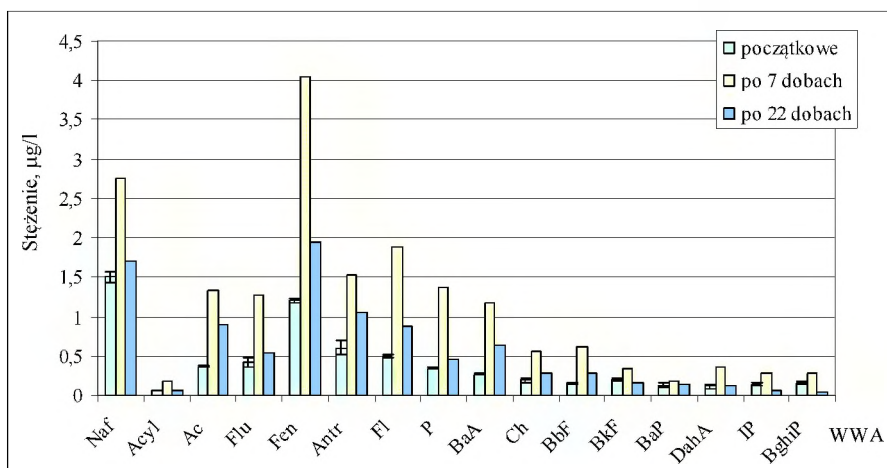
Obliczenia statystyczne wykazały, że zmiany sumarycznego stężenia 16 WWA były istotne; zarówno pomiędzy zawartością początkową a oznaczoną po 13 (seria I) lub 7 dobach (seria II) oraz po 22 dobach (seria I oraz seria II). Podobne zależności wyznaczono dla związków toksycznych, w tym także B(a)P. Zmiany stężeń tych związków były istotne statystycznie, porównując oznaczone przed, podczas i po zakończeniu fermentacji. Wartość t_d wyznaczona dla pomiarów sparowanych pomiędzy zawartością początkową a stężeniami oznaczonymi po 13 lub 7 dobach, a także po procesie była wyższa od granicznej przyjętej według testu *t-Studenta* wynoszącej 4,303 [209].

Zmiany stężenia poszczególnych węglowodorów, jakie odnotowano dla cieczy nadosadowych, przedstawiono na rysunkach 14 i 15 odpowiednio w I i II serii, natomiast na rysunku 16 zmiany stężenia sumarycznego i związków kancerogennych. W cieczy nadosadowej początkowe stężenie sumaryczne WWA wynosiło średnio 5,3 $\mu\text{g/l}$ (seria I) i 6,3 $\mu\text{g/l}$ (seria II) (rys. 16). Podobnie jak w osadach, dominowały naftalen, fenantren i fluoranten. We wstępnej fazie fermentacji oznaczone sumaryczne stężenie WWA było wyższe i wynosiło 18,1 $\mu\text{g/l}$. W cieczy oznaczono kilkakrotnie wyższe, od początkowych, stężenia zwłaszcza fenantrenu, fluorantenu, acenaftenu, pirenu. Miały one decydujący wpływ na sumaryczną ilość wyekstrahowanych związków. Różnice pomiędzy stężeniem początkowym a oznaczonym po 13 lub 7 dobach były istotne statystycznie. Natomiast stężenie WWA po procesie oznaczone dla serii I było podobne do początkowego (5,3 $\mu\text{g/l}$). W serii II było wyższe o około 50% (9,2 $\mu\text{g/l}$). Związki kancerogenne stanowiły początkowo 20-32% w sumarycznym stężeniu 16 WWA.

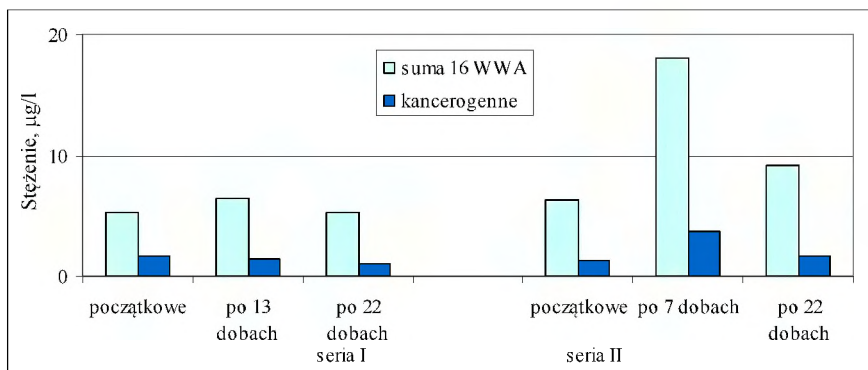
Uwzględniając, że odnotowano wyższe stężenia WWA w osadach i cieczach nadosadowych podczas wstępnej fazy fermentacji (po 7 lub po 13 dobach) uważa się, że podczas hydrolizy substratu organicznego możliwe było uwalnianie węglowodorów z matrycy osadowej. Rozdrobnienie cząstek stałych wpływało korzystnie na penetrację rozpuszczalników, co poprawiało efektywność ekstrakcji WWA. Podczas końcowej fazy fermentacji znaczne obniżenie stężenia większości węglowodorów w osadach i cieczach mogło wynikać z ponownej sorpcji na cząstkach stałych. Tworzące się wiązania sorpcyjne uniemożliwiły wyekstrahowanie węglowodorów za pomocą zastosowanych rozpuszczalników.



Rys. 14. Zmiany stężeń WWA w cieczach nadosadowych podczas fermentacji - seria I



Rys. 15. Zmiany stężeń WWA w cieczach nadosadowych podczas fermentacji - seria II



Rys. 16. Zmiany stężeń 16 WWA i węglowodorów kancerogennych w cieczach nadosadowych podczas fermentacji

Przeliczając stężenie WWA na jednostkę objętości osadów, wykazano, że przed procesem sumaryczna ilość WWA to 68 i 96 $\mu\text{g/l}$, odpowiednio w serii I i II. Po-brane podczas fermentacji osady zawierały zwłaszcza w drugiej serii znacznie większą niż początkowa ilość WWA (229 $\mu\text{g/l}$). Zaobserwowano, że podczas wstępnej fazy procesu można było odzyskać znaczną ilość WWA zarówno z osadów, jak i cieczy nadosadowych. Na wzrost sumarycznego stężenia WWA decydujący wpływ miały oznaczone wysokie stężenia naftalenu oraz 3- i 4-pierścieniowych węglowodorów (rys. rys. 11, 12 i 14, 15). Ilość tych związków, jaką wyekstrahowano z osadów oraz z cieczy, była kilkakrotnie wyższa od początkowej.

9.2.2. Zmiany ilościowe WWA w osadach i cieczach nadosadowych podczas fermentacji osadów zmieszanych w stosunku objętościowym 1:4 lub 1:1

Zmiany stężeń WWA w osadach i cieczach nadosadowych określano w dwóch seriach, w trakcie fermentacji osadów surowego i przefermentowanego zmieszanych w stosunku objętościowym 1:4 (seria I) lub 1:1 (seria II).

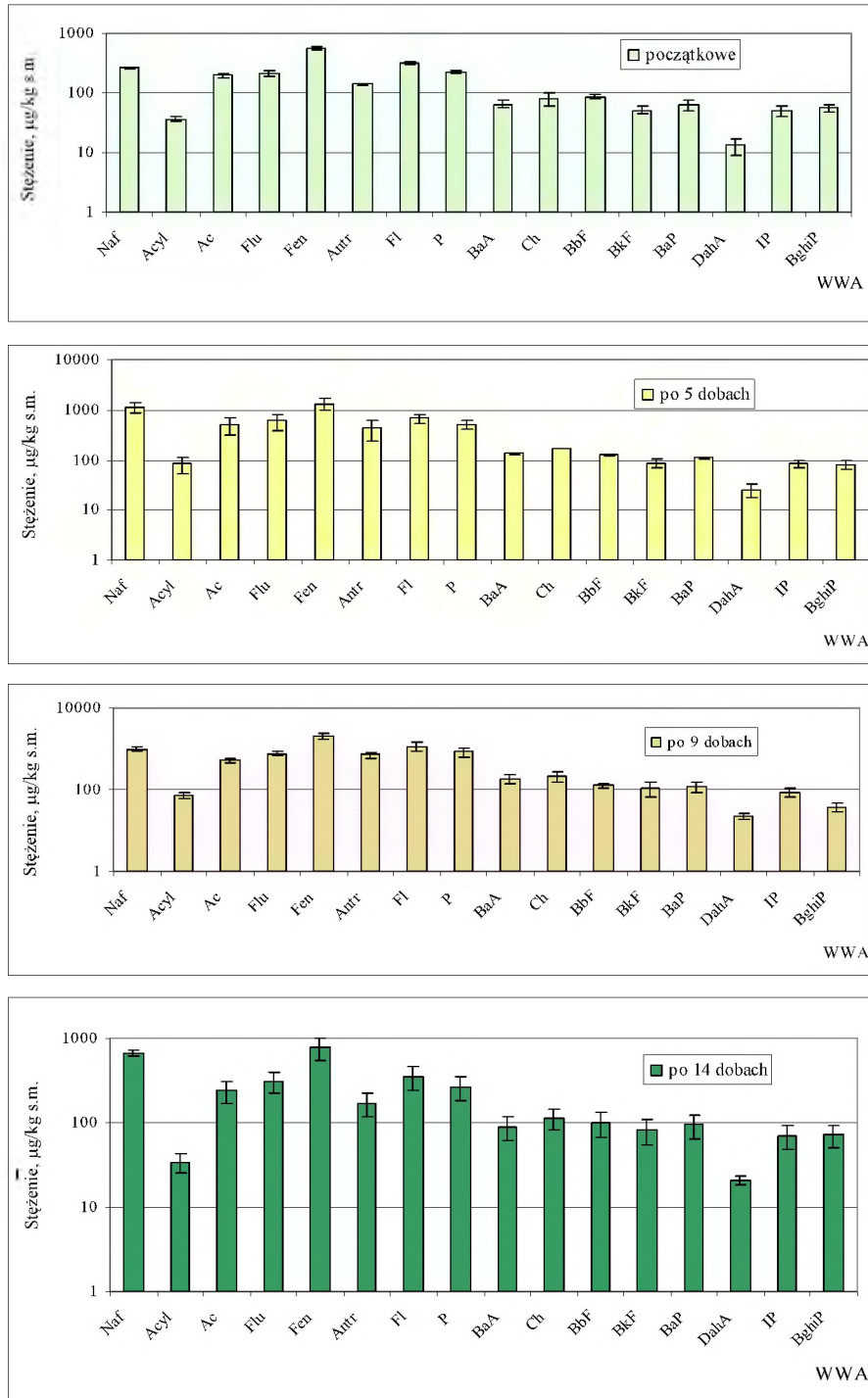
Seria I

Dynamikę zmian stężeń poszczególnych WWA w serii I przedstawiono na rysunkach 17 i 18 odpowiednio dla osadów i cieczy nadosadowych. Sumaryczne stężenie oznaczonych WWA w osadach przed fermentacją wynosiło średnio 2413 $\mu\text{g/kg s.m.}$ (rys. 19). Związki 2- i 3-pierścieniowe stanowiły 59% całkowitej ilości WWA (tab. 18). Wśród nich największym stężeniem charakteryzował się fenantren. Węglowodory o większej liczbie pierścieni stanowiły 28% (4-pierścieniowe) i 13% (5- i 6-pierścieniowe).

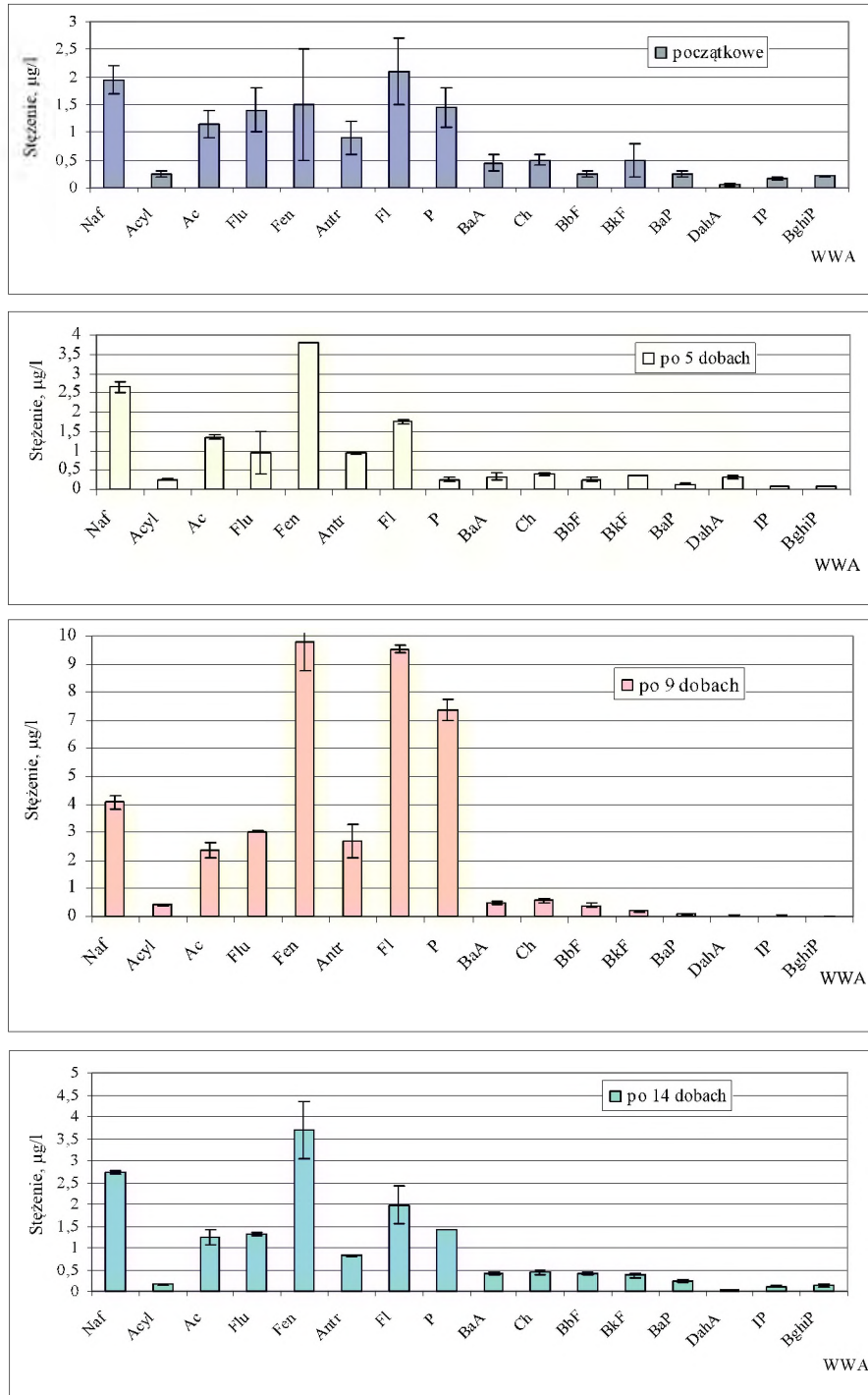
Procentowy udział w sumarycznym stężeniu WWA w osadach i cieczach nadosadowych podczas fermentacji

TABELA 18

WWA	Procentowy udział w sumarycznym stężeniu WWA w osadach						Procentowy udział w sumarycznym stężeniu WWA w cieczach nadosadowych					
	Osady surowy i przefermentowany zmieszane w proporcji						Osady surowy i przefermentowany zmieszane w proporcji					
	1:4 (seria I)			1:1 (seria II)			1:4 (seria I)			1:1 (seria II)		
	Przed procesem	Po 9 dobach	Po 14 dobach	Przed procesem	Po 6 dobach	Po 15 dobach	Przed procesem	Po 9 dobach	Po 14 dobach	Przed procesem	Po 6 dobach	Po 15 dobach
Naftalen	11	12	19	36	28	33	15	10	17	40	32	42
3-pierścieniowe	48	52	45	32	38	34	40	44	45	39	45	40
4-pierścieniowe	28	30	23	19	24	22	35	43	28	17	19	16
5-pierścieniowe	9	5	9	10	7	7	8	2	8	3	3	1
6-pierścieniowe	4	2	4	3	3	4	2	1	2	1	1	1
Kancerogenne	19	11	18	18	16	15	18	4	14	7	7	5

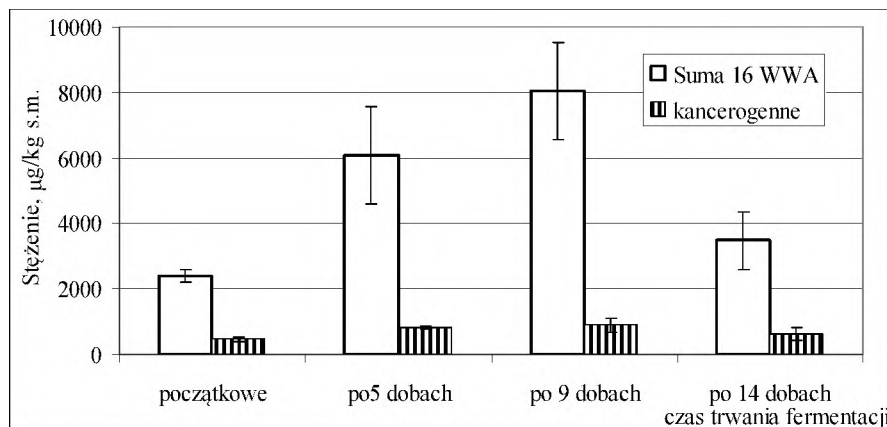


Rys. 17. Zmiany stężeń WWA w mieszaninie osadów (surowy i przefermentowany v/v 1:4) podczas fermentacji - seria I



Rys. 18. Zmiany stężeń WWA w cieczach nadosadowych (znad mieszaniny osadów surowego i przefermentowanego v/v 1:4) podczas fermentacji - seria I

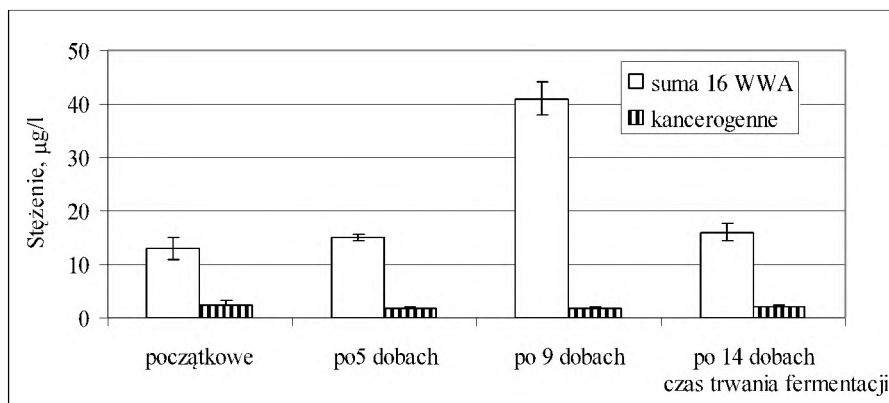
W osadach pobranych z bioreaktorów podczas trwania procesu stabilizacji stężenia WWA były znacznie wyższe w porównaniu z początkowym. Po 5 dobach fermentacji zawartość WWA w osadzie wynosiła średnio 6060 $\mu\text{g/kg}$ s.m. (rys. 19). Węglowodory 2- i 3-pierścieniowe stanowiły 67% sumy WWA, a najwyższe stężenie oznaczono dla fenantrenu. Odnotowano kilkuprocentowe obniżenie udziału węglowodórów 5- i 6-pierścieniowych. Po tym czasie sumaryczne stężenia 5- i 6-pierścieniowych WWA były wyższe i wynosiły 504 $\mu\text{g/kg}$ s.m., lecz stanowiły one tylko 8% całkowitej ilości 16 WWA. Po kolejnych 4 dniach trwania procesu (po 9 dobach) fermentacji odnotowano jeszcze wyższą zawartość WWA w osadzie, kształtującą się na poziomie 8042 $\mu\text{g/kg}$ s.m. W tym przypadku nie zmienił się znacząco procentowy udział poszczególnych węglowodórów (tab. 18). Poza tym stężenia związków 6-pierścieniowych były bardzo podobne do stężeń oznaczonych w osadach po 5 dobach fermentacji. Po 14 dniach prowadzenia procesu stężenie WWA było wprawdzie niższe niż po 5 i 9 dniach, jednak wyższe w porównaniu z początkowym. Sumaryczne stężenie WWA wynosiło 3475 $\mu\text{g/kg}$ s.m., przy czym udział poszczególnych związków, biorąc pod uwagę liczbę pierścieni w cząsteczce, pozostał bez większych zmian. Związki 2- i 3-pierścieniowe stanowiły 64%, 4-pierścieniowe 23%, a 5- i 6-pierścieniowe 13% (tab. 18). Należy podkreślić, że stężenia tych ostatnich związków stopniowo malały od 5 doby fermentacji, choć ich udział w sumie WWA był wyższy. W badanych osadach przed, podczas i po procesie fermentacji suma stężeń WWA pozostawała w zakresie 316-504 $\mu\text{g/kg}$ s.m. Można więc wnioskować, że na stężenie sumy WWA w osadach wpłynęły jedynie kilkakrotnie wyższe stężenia węglowodórów o mniejszej liczbie pierścieni. Dla naftalenu oraz węglowodórów o 3 i 4 pierścieniach różnice pomiędzy stężeniem początkowym a oznaczonym po 5 oraz po 9 dobach były istotne statystycznie.



Rys. 19. Zmiany stężenia 16 WWA i węglowodórów kancerogennych w mieszaninie osadów surowego i przefermentowanego (v/v 1:4) podczas fermentacji - seria I

Zawartość początkowa WWA w cieczach nadosadowych przed procesem fermentacji wynosiła 12,9 $\mu\text{g/l}$. Po 5 dobach wynosiła 15 $\mu\text{g/l}$, a po 9 dobach - 41 $\mu\text{g/l}$

(rys. 20). Po zakończonej fermentacji stężenie WWA wynosiło 15,6 µg/l. Podobnie jak dla osadów, także w cieczach nadosadowych związki 2-, 3- i 4-pierścieniowe decydowały o wzroście stężenia WWA w trakcie procesu. Odnotowane zmiany pomiędzy stężeniem początkowym tych węglowodorów a oznaczonym po 9 dobach były istotne statystycznie. Stężenia pozostałych węglowodorów o wyższej liczbie pierścieni (o najniższej rozpuszczalności) pozostawały na podobnym poziomie.



Rys. 20. Zmiany stężenia 16 WWA i węglowodorów kancerogennych w cieczach nadosadowych (znad mieszaniny osadów surowego i przefermentowanego v/v 1:4) - seria I

Zmiany sumarycznego stężenia WWA w osadach były statystycznie istotne pomiędzy początkowym oraz oznaczonym po 5, a także po 9 dobach inkubacji. Podobną zależność wykazano w odniesieniu do związków kancerogennych, w tym również dla benzo(a)pirenu. W cieczach nadosadowych zanotowano istotne statystycznie zmiany pomiędzy stężeniami: początkowym a oznaczonym po 9 dobach dla sumarycznego stężenia 16 węglowodorów.

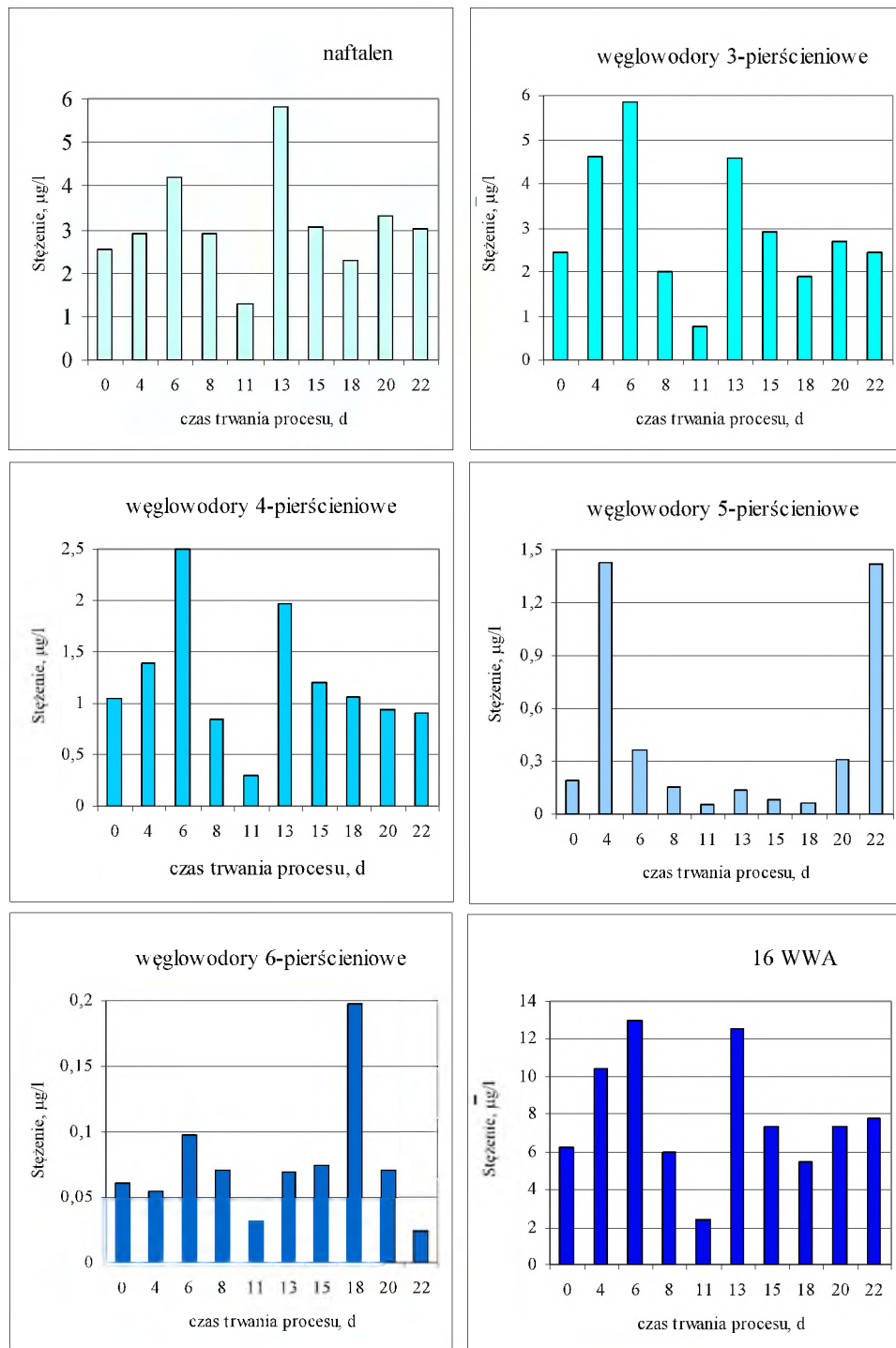
Seria II

Podczas procesu fermentacji osadów zmieszanych w stosunku objętościowym 1:1 (surowy: przefermentowany) zmiany stężenia WWA kontrolowano 8-krotnie, zarówno w osadach, jak i cieczach nadosadowych.

Początkowe stężenie WWA w osadzie wynosiło 1565 µg/kg s.m., a w cieczach nadosadowych - 6,2 µg/l. W początkowym okresie fermentacji (do 6 doby) obserwowano coraz wyższe stężenia badanych związków. W osadach po 6 dobach stężenie WWA było ponad 2-krotnie wyższe w porównaniu z początkowym i wynosiło 4255 µg/kg s.m. Największe było stężenie naftalenu i węglowodorów 3-pierścieniowych (rys. 21). Stanowiły one ponad 60% sumarycznej zawartości WWA i te proporcje ilościowe występowały również po 6 dobach inkubacji (tab. 18). Oznaczono także znacząco wyższe (ok. 3-krotnie) stężenia 4-pierścieniowych węglowodorów. Stwierdzono, że stężenie WWA w osadach w kolejnych dniach procesu obniżyło się do wartości 2289 µg/kg s.m. po 22 dobach.



Rys. 21. Zmiany stężeń WWA w mieszaninie osadów surowego i przefermentowanego (v/v 1:1) podczas fermentacji - seria II



Rys. 22. Zmiany stężeń WWA w cieczach nadosadowych (znad mieszaniny osadów surowego i przefermentowanego (v/v 1:1) - seria II

Na rysunku 22 przedstawiono zmiany stężeń badanych węglowodorów pogrupowanych według ilości pierścieni w cząsteczce w cieczach nadosadowych.

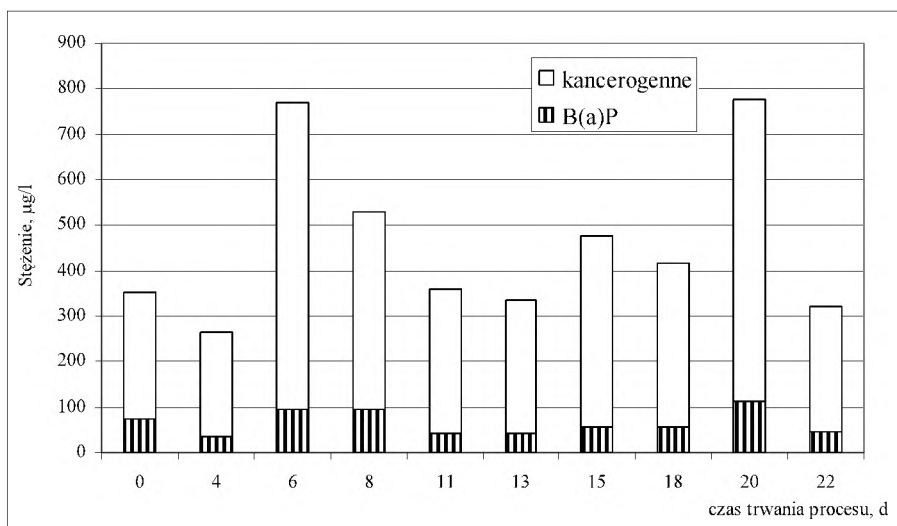
Stwierdzono, że w podobny sposób jak w osadach zmieniały się stężenia WWA w fazie ciekłej. Po 6 dobach procesu stężenie sumaryczne 16 WWA wynosiło 13 $\mu\text{g/l}$. W cieczach nadosadowych po 22 dobach inkubacji stężenia były zbliżone do tych, jakie wyznaczono przed procesem fermentacji (6,5 $\mu\text{g/l}$).

Ponieważ WWA mogą występować w osadach w formie zaadsorbowanej na cząstkach osadu, w warstwie olejów i tłuszczów otaczających je oraz w wodzie wypełniającej pory, a także w wodzie okołosadowej, wzrost stężenia w suchej masie osadu oraz cieczach nadosadowych można wytłumaczyć desorpcją WWA podczas hydrolizy polimerów organicznych. WWA uwalniane z matrycy organicznej osadów do fazy wodnej były łatwo ekstrahowane przez zastosowane rozpuszczalniki. Wysokie sumaryczne stężenia WWA były powodowane głównie obecnością węglowodorów o mniejszej liczbie pierścieni. Stężenia związków 5- i 6-pierścieniowych w osadach zmieniały się odpowiednio w granicach od 103 do 238 $\mu\text{g/kg s.m.}$ oraz od 35 do 188 $\mu\text{g/kg s.m.}$ Także w cieczy nadosadowej decydującą rolę we wzroście zawartości WWA odgrywały związki 2- i 3-pierścieniowe należące do łatwiej rozpuszczalnych w wodzie. W końcowej fazie zarówno w osadach, jak i cieczach nadosadowych stężenia WWA w większości przypadków ulegały stopniowemu obniżaniu.

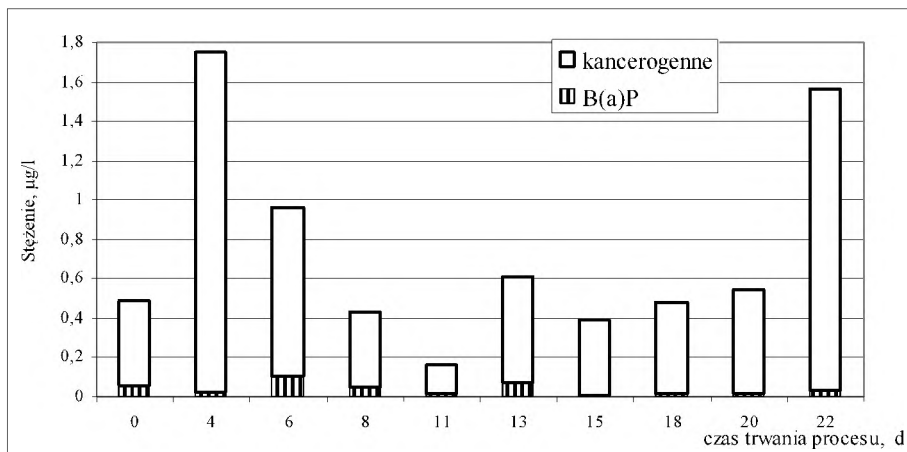
Na rysunkach 23 i 24 przedstawiono zmiany stężenia badanych związków kancerogennych z wyszczególnieniem B(a)P, odpowiednio w osadach i cieczach nadosadowych podczas procesu fermentacji osadów. Tendencja zmian stężenia kancerogennych w osadach była zbieżna ze zmianami sumarycznego stężenia WWA. Znacząco duże stężenia, w porównaniu z początkowym, pod względem statystycznym, oznaczono po 6 dobach fermentacji. W cieczach nadosadowych natomiast największe stężenie WWA oznaczono po 4 dobach inkubacji. Po kolejnych dobach trwania procesu odnotowano wahania stężeń w zakresie od 294 do 432 $\mu\text{g/kg s.m.}$ W fazie ciekłej związki rakotwórcze występowały w stężeniach od 0,15 do 0,54 $\mu\text{g/l}$. Po 22 dobach oznaczone sumarycznie stężenie tych węglowodorów wzrosło do 1,5 $\mu\text{g/l}$.

Stopniowy ubytek WWA podczas końcowej fazy procesu świadczy o możliwości wykorzystania WWA jako dodatkowego źródła węgla przez mikroorganizmy hydrolizujące przy niedoborze łatwo przyswajalnego substratu organicznego. Podczas fermentacji odnotowano 2-krotny ubytek suchej masy. Przy teoretycznym założeniu, że procesy biotyczne odgrywają znaczącą rolę w ubytku WWA, te związki, których stężenie wzrosło w stopniu niższym niż krotność ubytku suchej masy, mogłyby ulec biodegradacji. Zatem dotyczyłoby to takich związków, jak: acenaftylen, acenaften, fluoranten i chryzen. Założenie takie jest jednak zbyt dużym uproszczeniem, gdyż, obok biotycznych, zachodzą także przemiany bez udziału mikroorganizmów prowadzące do pozornego ubytku (sorpcja) oraz ulatnianie, a także reakcje z innymi składnikami. Ponadto stwierdzono, że zarówno podczas, jak i po fermentacji z matrycy organicznej osadów można było wyekstrahować węglowodory w stężeniach wyższych, ponad 2-krotnie, od początkowego. Do nich

należy zaliczyć 3-pierścieniowe (fluoren, fenantren i antracen) oraz piren, dibenzo(a,h)antracen i związki 6-pierścieniowe. Spośród wymienionych zaobserwowano szczególnie wysokie (5-krotnie wyższe) stężenie dibenzo(a,h)antracenu.



Rys. 23. Zmiany stężenia węglowodorów kancerogennych (w tym B(a)P) w mieszaninie osadów surowego i przefermentowanego (v/v 1:4) podczas fermentacji - seria II



Rys. 24. Zmiany stężenia węglowodorów kancerogennych (w tym B(a)P) w cieczach nadosadowych (znad mieszaniny osadów surowego i przefermentowanego v/v 1:1) - seria II

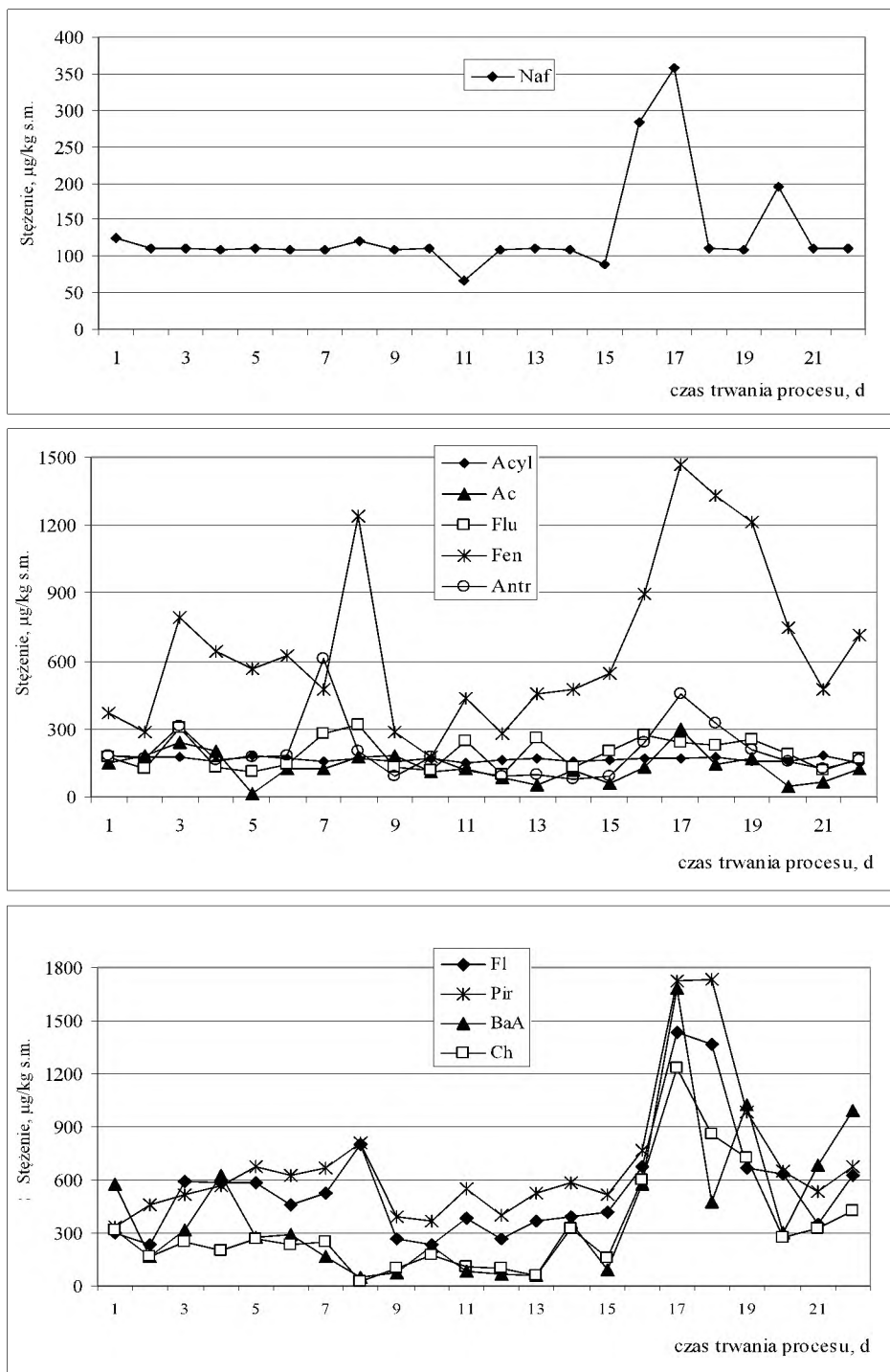
Jednoczesne pojawianie się znacznych ilości tych związków w fazach stałej i ciekłej wskazywało na występowanie desorpcji. Można jeszcze raz zaznaczyć, że podczas hydrolizy złożonych polimerów organicznych następuje rozdrobnienie

cząstek, a to ułatwia penetrację rozpuszczalnika. WWA, znajdujące się w osadzie, występują w formie zaadsorbowanej na powierzchni cząstek stałych oraz w formie rozpuszczonej w fazie wodnej i niewodnej, a także jako zaadsorbowane przez mikroorganizmy (biosorpcja). W przypadku zmiany warunków środowiska te węglowodory, które znajdują się na powierzchni komórek, mogły ulec desorpcji. Ponadto w procesie fermentacji ma miejsce zarówno nieduży przyrost biomasy, jak i częściowe jej samoutlenienie. W przypadku obumierania i lizy komórek WWA mogły być wówczas uwalniane do środowiska.

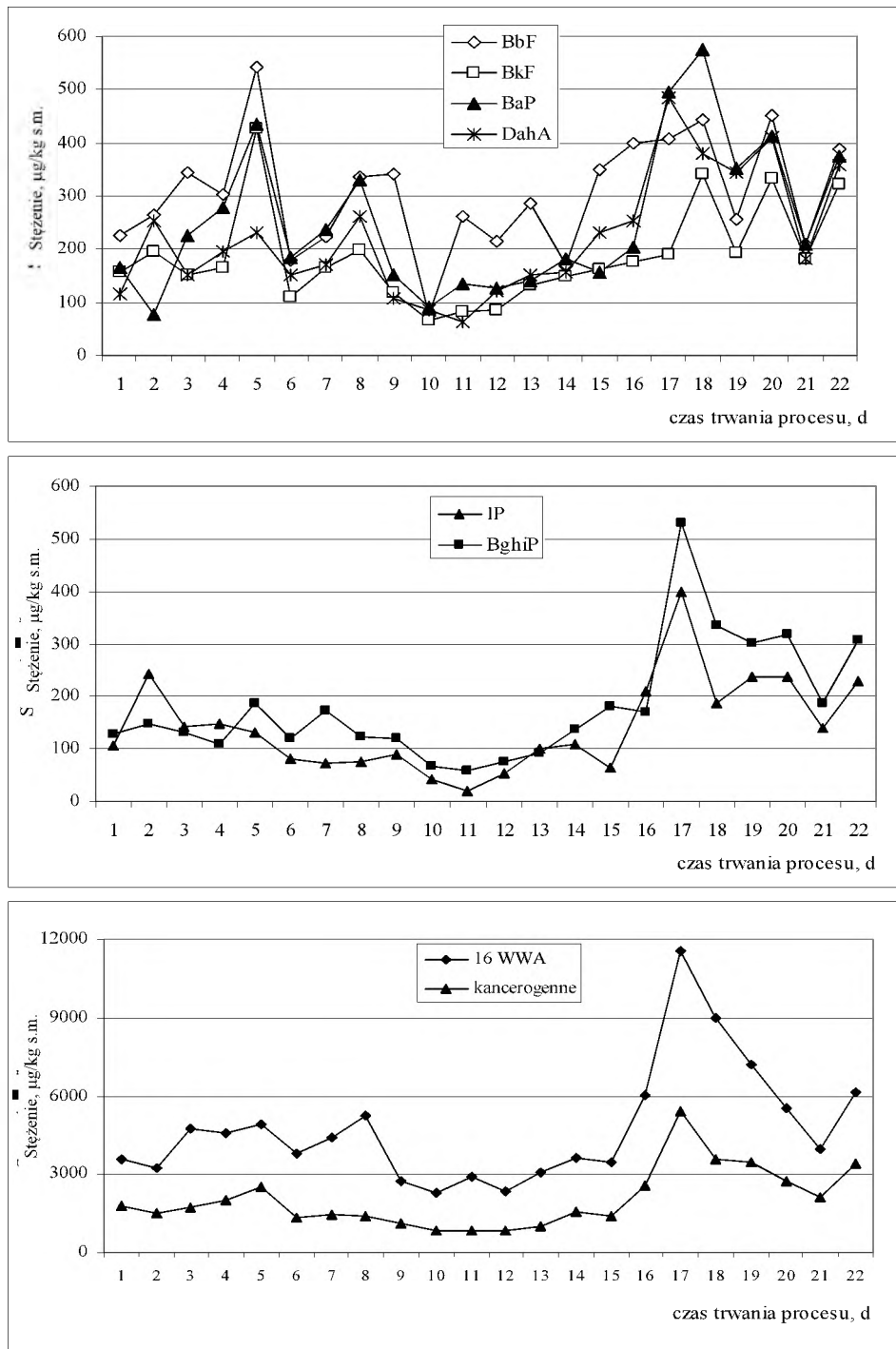
9.2.3. Zmiany ilościowe WWA w osadach i cieczach nadosadowych podczas fermentacji osadów prowadzonej w warunkach quasi-ciągłych

W warunkach technicznych proces fermentacji prowadzony jest w ten sposób, że osady surowe dozowane są do komory fermentacji kilkakrotnie w ciągu doby. Podjęto próbę określenia zmian stężeń WWA w fazach stałej i ciekłej, odtwarzając takie warunki, jakie panują w oczyszczalni. Zachowano przy tym techniczny czas trwania fermentacji oraz proporcję ilości wprowadzanego osadu surowego do ilości osadu przefermentowanego.

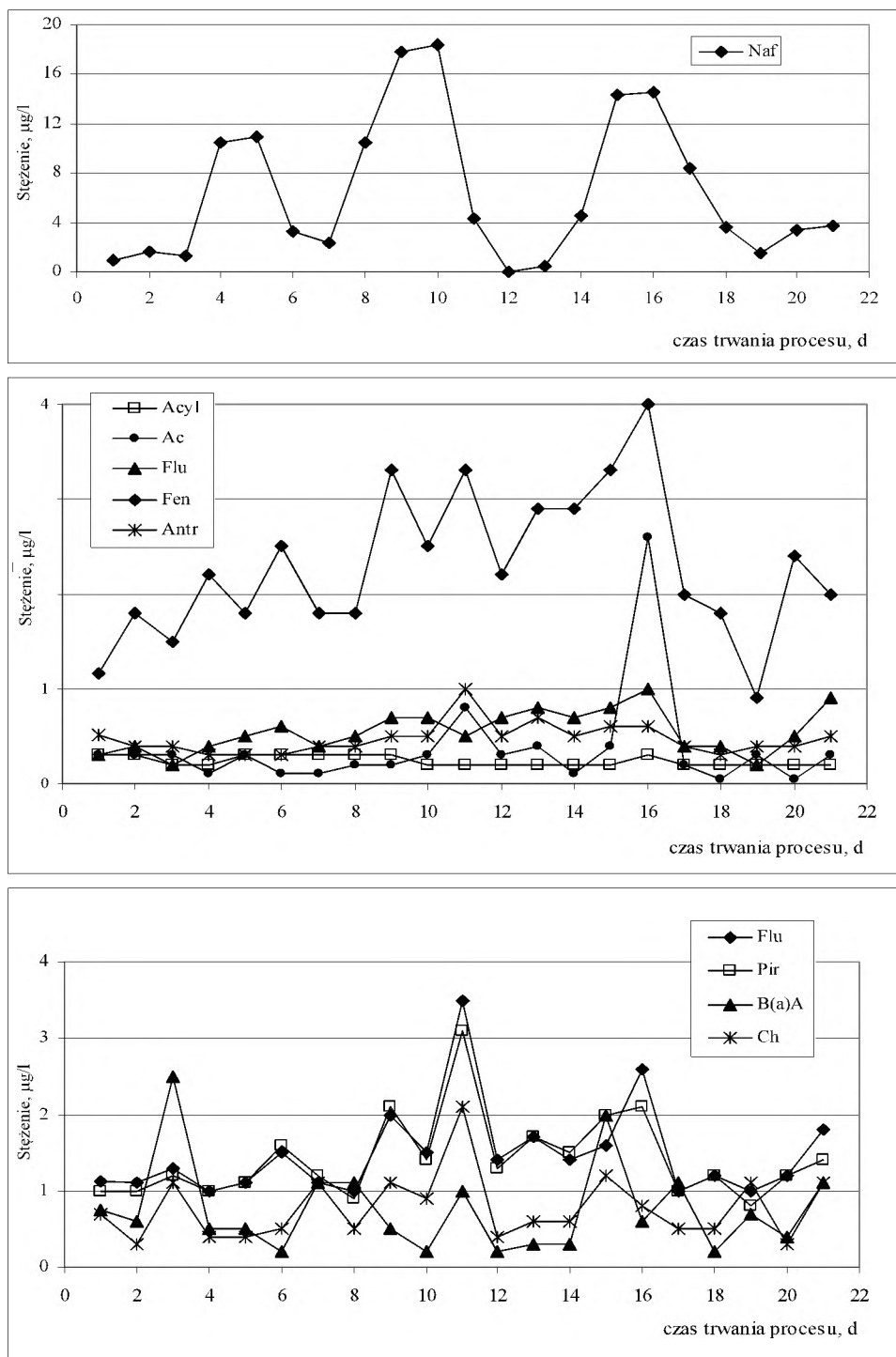
Na rysunkach 25 i 26 przedstawiono zmiany stężeń poszczególnych węglowodorów w osadach odnotowane podczas procesu. Stężenie początkowe 16 WWA w osadach wynosiło 3598 µg/kg s.m. Wykazano, że ponad 42% stanowiły węglowodory 4-piścieniowe. Spośród badanych związków benzo(a)antracen występował w największym stężeniu (577 µg/kg s.m.). W pierwszym tygodniu badań stężenie sumaryczne WWA zmieniało się w zakresie od 3259 do 5236 µg/kg s.m. Przy czym odnotowano wysokie stężenia 3-piścieniowych węglowodorów, zwłaszcza fenantrenu, którego stężenie dochodziło do 1243 µg/kg s.m. Ponadto w wysokim stężeniu, przekraczającym 600 µg/kg s.m., występowały piren, fluoranten i benzo(a)antracen. W drugim tygodniu badań sumaryczne stężenie WWA wahało się od 2326 do 3626 µg/kg s.m. W końcowym etapie procesu (3 tygodni badań) zaobserwowano znacząco wysokie stężenia poszczególnych związków. Sumaryczna zawartość 16 związków to 11 500 µg/kg s.m. Odnotowano wysokie stężenie fenantrenu (1465 µg/kg s.m.), pirenu (1728 µg/kg s.m.) oraz benzo(a)antracenu (1687 µg/kg s.m.). Wyższe, w porównaniu z początkowym, były także stężenia pozostałych związków. Ze względu jednak na ich znikomy udział w sumarycznym stężeniu WWA nie miały znaczącego (statystycznie) wpływu na sumę 16 WWA. Zmiany stężenia kancerogennych węglowodorów były zbieżne ze zmianami sumarycznego 16 WWA. Również i dla tych związków maksymalne stężenie odnotowano po 16 dobach. Suma stężeń ośmiu węglowodorów zaliczanych do rakotwórczych sięgała 5426 µg/kg s.m. i była 3-krotnie wyższa od początkowej. W odróżnieniu od odnotowanych zmian stężenia WWA w osadach podczas fermentacji z jednokrotnym zasilaniem bioreaktorów osadami, kiedy to końcowe stężenie sumaryczne było podobne do początkowego, w przypadku wielokrotnego zasilania reaktora osadami, oznaczono 3-krotnie wyższe końcowe stężenie WWA. Stężenie końcowe



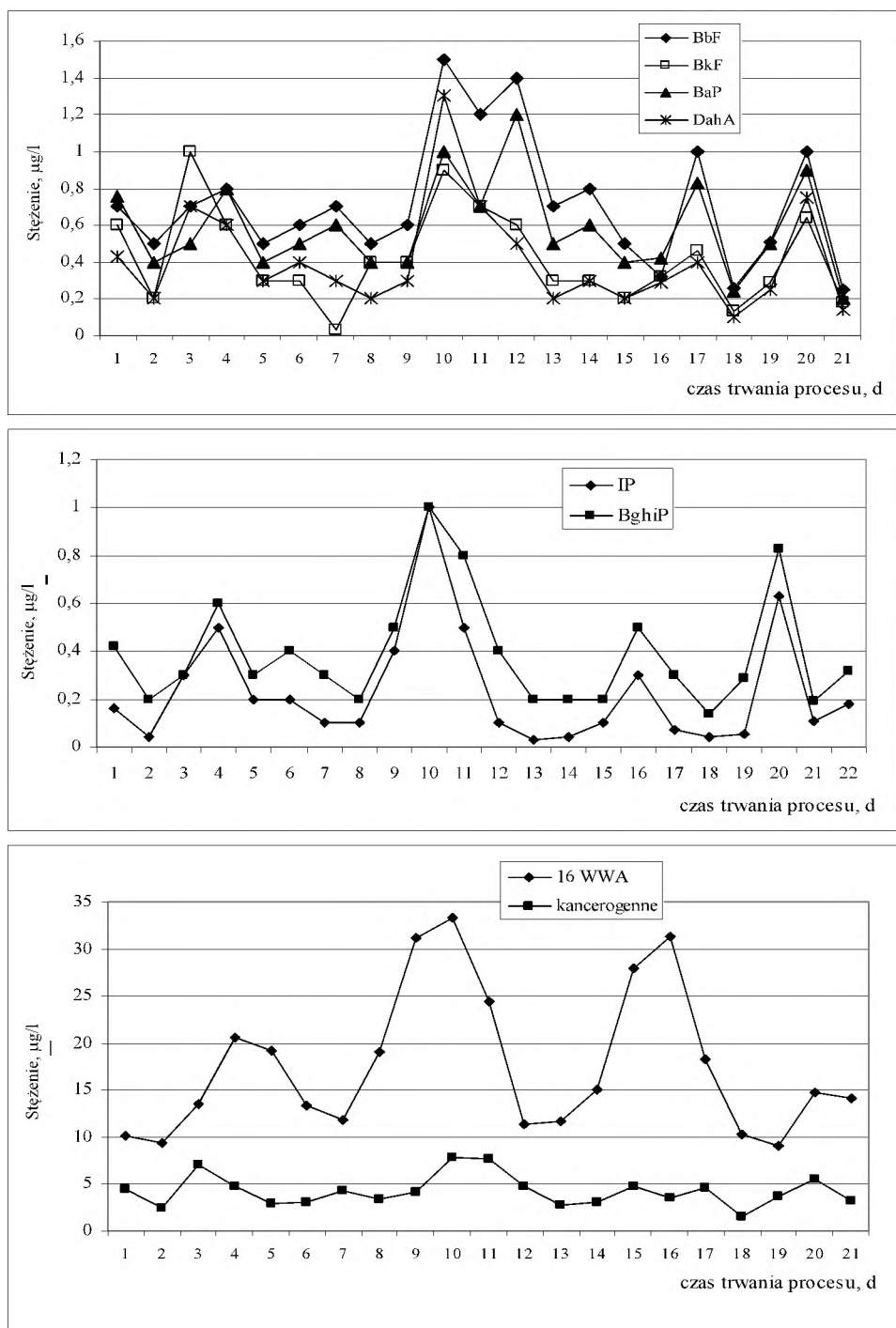
Rys. 25. Zmiany stężeń naftalenu oraz węglowodorów 3- i 4-pierścieniowych w osadach podczas fermentacji quasi-ciągłej



Rys. 26. Zmiany stężeń węglowodorów 5-, 6-pierścieniowych, 16 WWA i kancerogennych w osadach podczas fermentacji quasi-ciągłej



Rys. 27. Zmiany stężenia naftalenu oraz węglowodorów 3- i 4-pierścieniowych w cieczach nadosadowych podczas fermentacji quasi-ciągłej



Rys. 28. Zmiany stężenia węglowodorów 5-, 6-pierścieniowych, 16 WWA oraz kancerogennych w cieczach nadosadowych podczas fermentacji quasi-ciągłej

niebezpiecznych węglowodorów, w tym benzo(a)pirenu, było dwukrotnie wyższe niż początkowe. Różnice pomiędzy stężeniem końcowym a początkowym były statystycznie istotne zarówno dla 16 WWA, jak i dla B(a)P oraz pozostałych kancerogenów (wartości t_d obliczone wg testu *Studenta* przekraczały wartość charakterystyczną wynoszącą 4,303, określoną dla poziomu ufności 0,95 i liczby stopni swobody 2).

Dynamika zmian stężeń WWA w cieczy nadosadowej miała zróżnicowany przebieg dla analizowanych węglowodorów (rys. rys. 27 i 28).

Stężenie sumaryczne 16 WWA w cieczy nadosadowej wynosiło od 9,0 do 11,3 $\mu\text{g/l}$. Dominującymi węglowodorami były: fenantren (podobnie jak w osadach), fluoranten i piren, których stężenia przekraczały 1 $\mu\text{g/l}$. Węglowodory 4-pierścieniowe stanowiły 42% sumarycznej ilości WWA. W cieczach nadosadowych podobne jak w osadach były udziały pozostałych związków pogrupowanych według ilości pierścieni. W pierwszym tygodniu prowadzonego procesu fermentacji zaobserwowano wahania stężenia sumarycznego w zakresie od 8,5 do 19,6 $\mu\text{g/l}$. Największe stężenia przyjmowały fenantren, benzo(a)antracen (przekraczając 2,2 $\mu\text{g/l}$) oraz fluoranten, piren (powyżej 1,5 $\mu\text{g/l}$). Największe stężenie sumaryczne 16 WWA w cieczy nadosadowej (33,3 $\mu\text{g/l}$) odnotowano równoległe z wysokimi stężeniami tych węglowodorów w osadach, tzn. po 9 dobach. Było to spowodowane nagłym wzrostem stężenia naftalenu do 18 $\mu\text{g/l}$. W tym samym czasie oznaczono większe stężenie fenantrenu, fluorantenu i pirenu. Wahania stężeń 6-pierścieniowych węglowodorów miały znikome znaczenie w sumarycznym stężeniu WWA, gdyż przyjmowały wartości mniejsze od 1 $\mu\text{g/l}$. Końcowe sumaryczne stężenie 16 WWA wynosiło 14,7 $\mu\text{g/l}$, w tym rakotwórczych było 3,3 $\mu\text{g/l}$. Zmiany pomiędzy stężeniem maksymalnym, jakie oznaczono po 9 dobach fermentacji, a stężeniami początkowym i końcowym dla 16 WWA były statystycznie istotne.

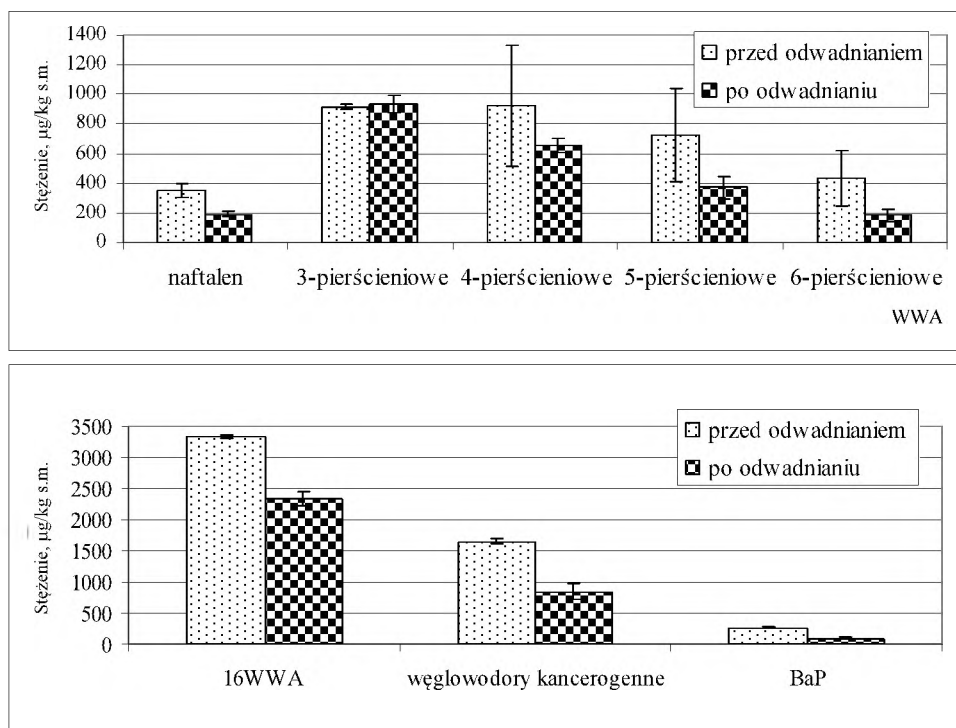
Otrzymane wyniki świadczą o tym, że podczas fermentacji mogą następować chwilowe wzrosty stężenia WWA zarówno w osadach, jak i cieczach nadosadowych. Dlatego w osadach pobieranych z oczyszczalni jako próbki losowe w wielu przypadkach, opisanych w literaturze, oznaczano większe stężenia WWA w osadach przefermentowanych w porównaniu z osadami surowymi. Odnotowane podczas tych badań kilkakrotnie wyższe stężenia niektórych WWA można wytłumaczyć desorpcją tych związków z matrycy osadowej.

9.3. Zmiany ilościowe WWA w osadach i cieczach nadosadowych podczas odwadniania

Badania zmian ilościowych WWA podczas odwadniania osadów prowadzono z uwzględnieniem cieczy nadosadowych i osadów. Wykonano eksperymenty w dwóch etapach różniących się dawką polielektrolitu.

Etap I

Otrzymane wyniki badań zilustrowano na rysunkach 29, 30 (seria I) i na rysunkach 31, 32 (seria II).

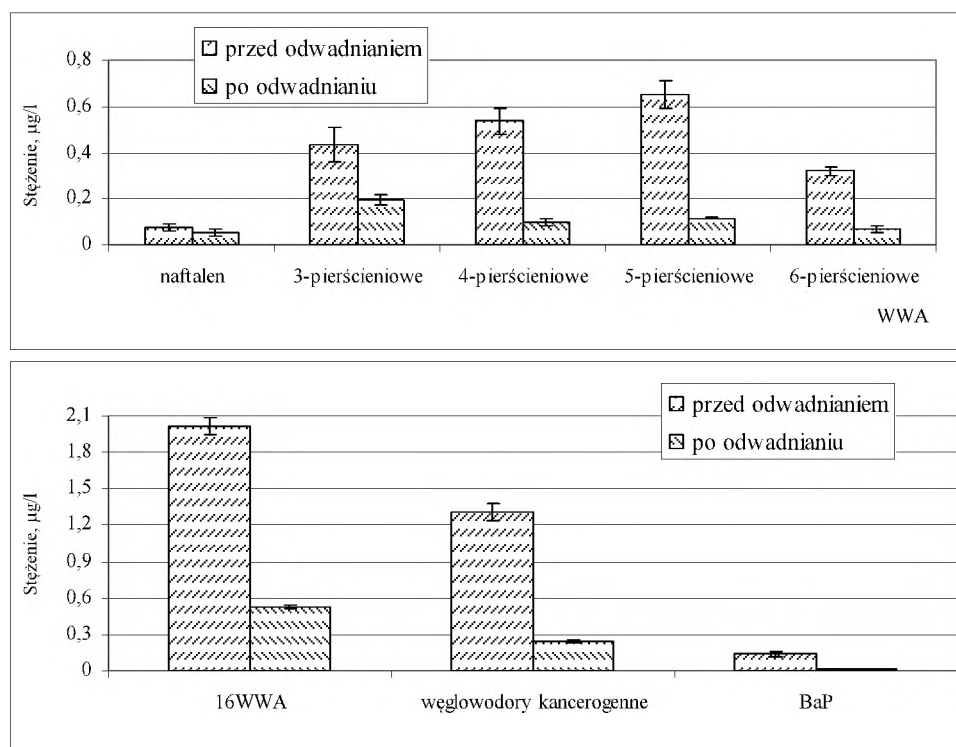


Rys. 29. Zmiany stężenia WWA w osadach podczas odwadniania (Zetag - 5,3 g/kg s.m.) - seria I

Sumaryczne stężenie WWA w osadach pobranych z oczyszczalni wahało się w granicach od 3270 do 3339 µg/kg s.m. Największy udział w sumarycznej ilości miały węglowodory 4-pierścieniowe, stanowiąc od 28 do 30%. Stężenie tych związków zmieniało się od 840 do 1059 µg/kg s.m. W największym stężeniu występował naftalen. Stężenie tego węglowodoru wahało się od 307 do 601 µg/kg s.m. Zawartość wielkocząsteczkowych związków była mała i nie przekraczała 10% stężenia sumarycznego. Toksyczny B(a)P występował w stężeniu od 203 do 259 µg/kg s.m. Stężenie 8 związków rakotwórczych sięgało 1774 µg/kg s.m.

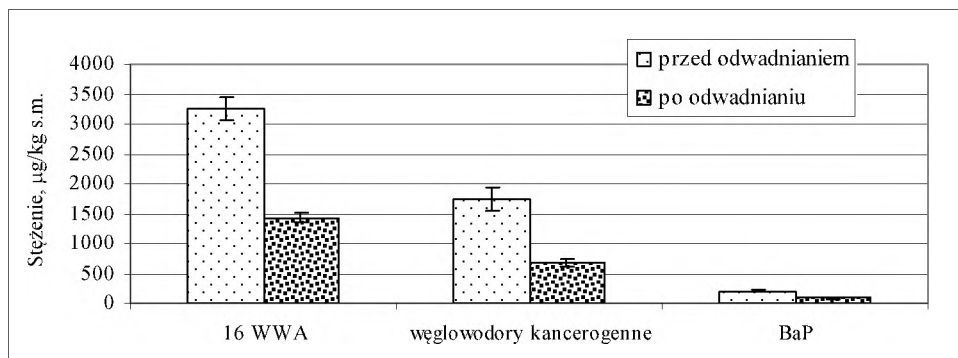
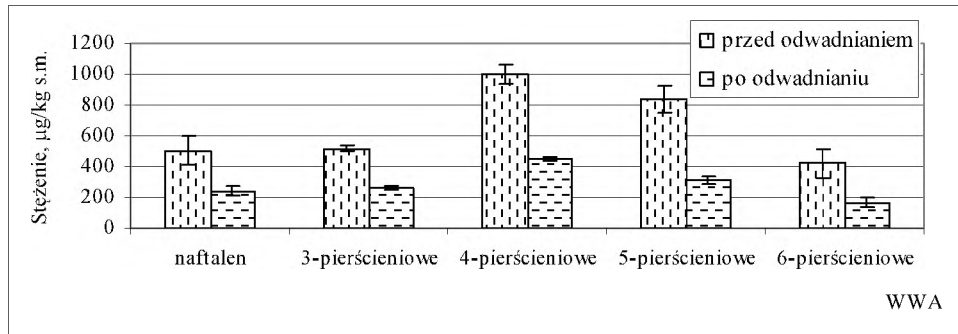
Po procesie odwadniania z dodatkiem polielektrolitu w osadach odnotowano kilkakrotnie niższe stężenie WWA. W seriach I i II sumaryczne stężenie wynosiło odpowiednio 2322 i 1433 µg/kg s.m. Dla sumarycznych stężeń 16 WWA różnice pomiędzy stężeniem początkowym i końcowym były istotne statystycznie. Jednak zmiany stężenia, jakie zanotowano dla poszczególnych grup węglowodorów, były zróżnicowane. Obliczenia statystyczne wykazały, że istotnie zmieniły się stężenia

naftalenu oraz węglowodorów 5- i 6-pierścieniowych, porównując ilości ekstrahowane z osadów przed i po procesie. Węglowodory 5- i 6-pierścieniowe są to związki, dla których wartości współczynnika podziału oktanol/woda są wysokie (powyżej 6). Świadczy to o ich zdolnościach sorpcyjnych. Zatem podczas procesu były związane z matrycą tak, że nie było możliwe ich odzyskanie. Wysokie straty podczas odwadniania były charakterystyczne dla naftalenu. Przyczyną tego mogło być ułatwienie się tego węglowodoru zarówno podczas kondycjonowania (mieszanie z polielektrolitem), jak i podczas odwirowywania. Różnice pomiędzy stężeniem początkowym kancerogennych węglowodorów (w tym B(a)P) a oznaczonym po kondycjonowaniu i odwadnianiu również były znaczące pod względem statystycznym. Ilość tych związków po procesie była ponad 2-krotnie niższa niż początkowa. W cieczach nadosadowych stężenie 16 WWA nie przekraczało 3 $\mu\text{g/l}$. Stężenia poszczególnych WWA były niskie (poniżej 0,9 $\mu\text{g/l}$).

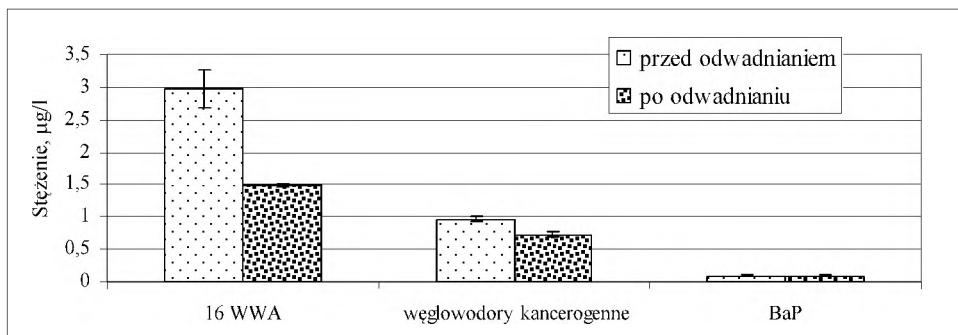
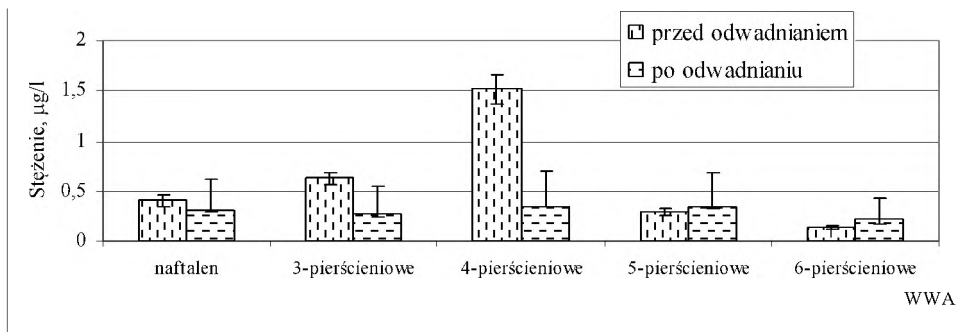


Rys. 30. Zmiany stężenia WWA w cieczach nadosadowych (Zetag - 5,3 g/kg s.m.) - seria I

W obu seriach węglowodory 4-pierścieniowe były dominujące, mimo tego, że związki te charakteryzują się słabą rozpuszczalnością. Podobnie jak w osadach, także w cieczach nadosadowych największe stężenia, sięgające do 1,5 $\mu\text{g/l}$, oznaczono dla węglowodorów 4-pierścieniowych. Wysoki udział procentowy (od 32 do 65%) stanowiły związki rakotwórcze. Sumaryczne stężenie sięgało 1,3 $\mu\text{g/kg s.m.}$, w tym benzo(a)piren stanowił ok. 10%.



Rys. 31. Zmiany stężenia WWA w osadach podczas odwadniania (Zetag - 5,3 g/kg s.m.) - seria II



Rys. 32. Zmiany stężenia WWA w cieczach nadosadowych (Zetag - 5,3 g/kg s.m.) - seria II

Po procesie odwadniania w obecności polielektrolitu w cieczach nadosadowych odnotowano niższe stężenia WWA. Sumaryczna zawartość wynosiła 0,5 i 1,5 µg/l odpowiednio w I i II serii. Różnice pomiędzy stężeniami 16 WWA w cieczach nadosadowych przed i po odwadnianiu były istotne statystycznie. W serii I wśród badanych węglowodorów znacząco zmniejszyły się stężenia węglowodorów 5- i 6-pierścieniowych, natomiast w drugiej serii - 4-pierścieniowych.

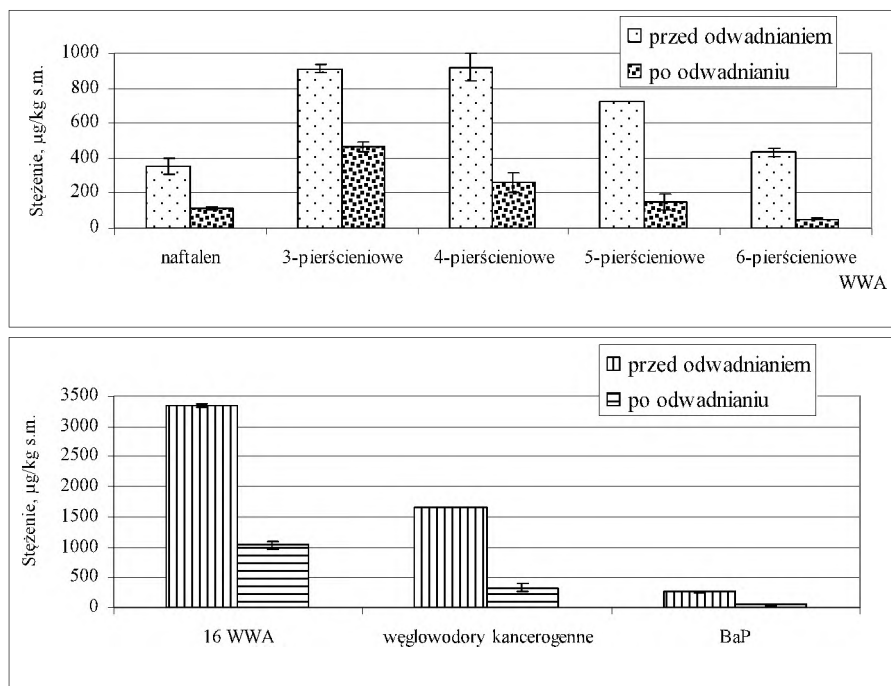
Etap II

Wyniki oznaczania ilościowego WWA w osadach i cieczach nadosadowych przed i po procesie odwadniania (odwirowania) dla dawki polielektrolitu wynoszącej 6,3 g/kg s.m. otrzymane w seriach I i II przedstawiono odpowiednio na rysunkach 33-36.

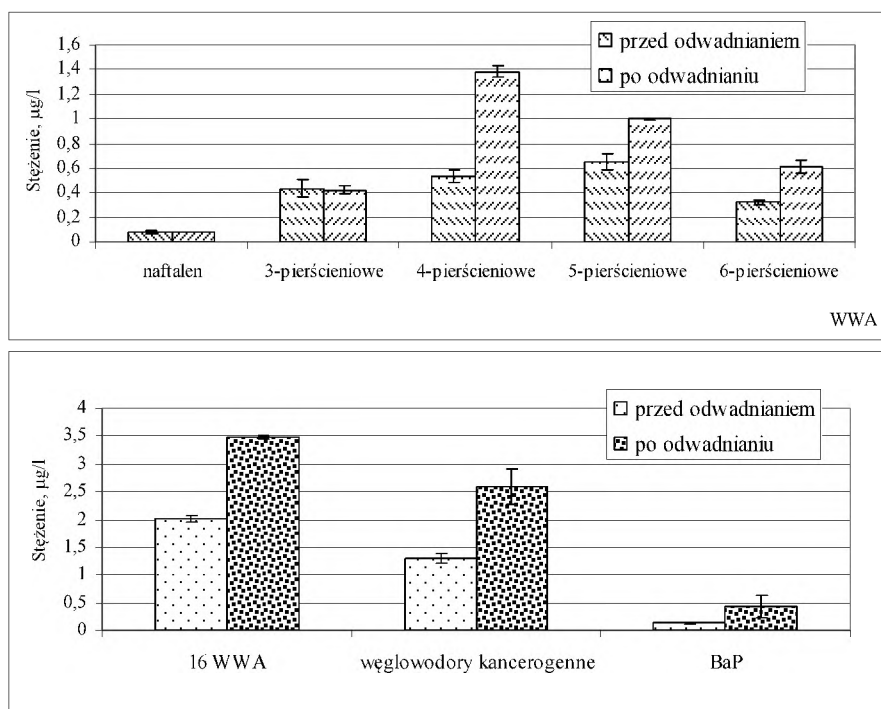
Po odwadnianiu z zastosowaniem wymienionej dawki polielektrolitu oznaczono niższe stężenia 16 WWA w osadach ściekowych, natomiast wyższe w cieczach nadosadowych, w porównaniu z początkowym. Końcowe stężenie sumaryczne WWA w osadach wahało się w granicach od 487 do 1034 µg/kg s.m., podczas gdy przed procesem od 3270 do 3339 µg/kg s.m. (rys. 33, 35). Przed odwadnianiem ponad 50% sumy 16 WWA stanowiły węglowodory rakotwórcze (zawartość benzo(a)pirenu przekraczała 200 µg/kg s.m.). Proporcje te uległy zmianie po wprowadzeniu polielektrolitu. Odnotowano wtedy stężenie związków toksycznych w osadach na poziomie odpowiednio w I i II serii: 329 i 148 µg/kg s.m. Jednocześnie stężenie 6-pierścieniowych związków było od 9 do 11 razy niższe niż przed procesem, co należy wiązać z procesem sorpcji na cząstkach osadów. Stwierdzono duże ubytki naftalenu (od 3- do 13-krotne), co z kolei należy przypisywać wysokiej lotności tego węglowodoru. Dla pozostałych oznaczone stężenia po kondycjonowaniu i odwadnianiu były od 2- do 8-krotnie niższe niż początkowe. Zmiany sumarycznego stężenia 16 węglowodorów były znaczące pod względem statystycznym. Podobne zależności zaobserwowano zarówno w przypadku węglowodorów pogrupowanych według ilości pierścieni, związków kancerogennych, jak i benzo(a)pirenu.

W cieczach nadosadowych oznaczone stężenia sumaryczne wahały się w granicach od 1,8 do 3,3 µg/l. Po odwadnianiu zmiany stężenia WWA, jakie zaobserwowano w cieczach, były nieregularne. W serii I stężenie naftalenu i węglowodorów 3-pierścieniowych utrzymywało się na podobnym poziomie, natomiast wyekstrahowano więcej 4-, 5- i 6-pierścieniowych z cieczy, po uprzednim dodaniu polielektrolitu i odwirowaniu. Stąd sumaryczne stężenie 16 WWA było po procesie odwadniania wyższe od początkowego. Tendencja ta dotyczyła także kancerogennych (w tym B(a)P), których końcowe stężenie przekraczało 2,6 µg/l (B(a)P - 0,43 µg/l). W II serii badań, po procesie, wyekstrahowano wprowadzić wyższe ilości B(a)P i innych związków toksycznych (5- i 6-pierścieniowych) w porównaniu z zawartością początkową, wzrost stężenia jednak nie był statystycznie istotny.

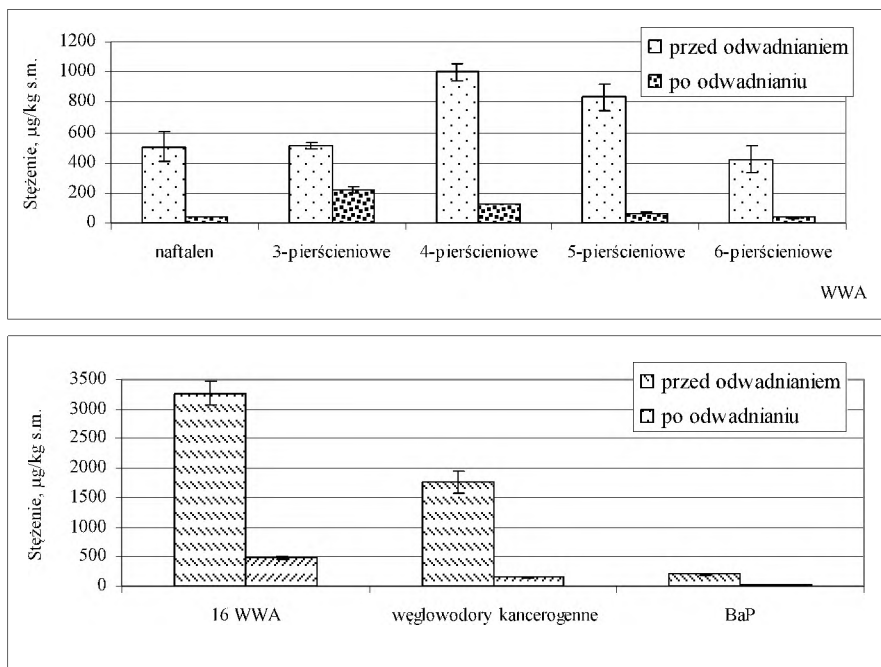
Kondycjonowanie osadu wpływało korzystnie na zatrzymanie WWA na fazie stałej. Dotyczyło to zwłaszcza węglowodorów o wysokiej wartości współczynnika k_{ow} .



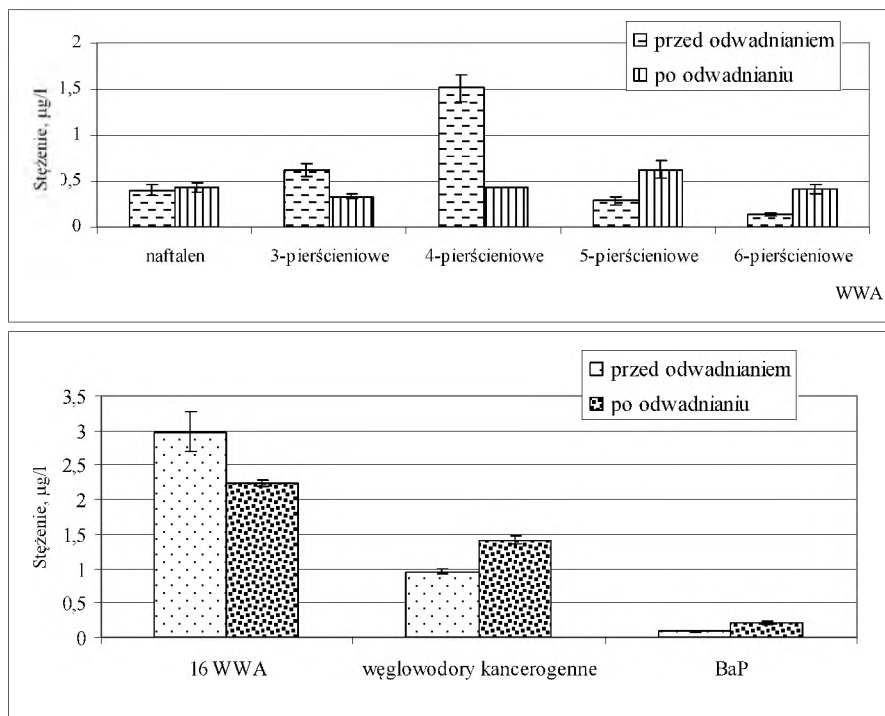
Rys. 33. Zmiany stężenia WWA w osadach podczas odwadniania (Zetag - 6,3 g/kg s.m.) - seria I



Rys. 34. Zmiany stężenia WWA w cieczach nadosadowych (Zetag - 6,3 g/kg s.m.) - seria I



Rys. 35. Zmiany stężenia WWA w osadach podczas odwadniania (Zetag - 6,3 g/kg s.m.) - seria II



Rys. 36. Zmiany stężenia WWA w cieczach nadosadowych (Zetag - 6,3 g/kg s.m.) - seria II

Przy wyższym stężeniu Zetagu kumulacja WWA na cząstkach stałych osadu była znacząca i końcowe stężenia WWA były niższe. Średnia zawartość WWA w osadach przefermentowanych wyznaczona dla dwóch serii wynosiła 3305 $\mu\text{g/kg}$ s.m. Po odwadnianiu z wykorzystaniem polielektrolitu w ilości 5,3 g/kg s.m. odnotowano w osadach stężenie 16 WWA 1878 $\mu\text{g/kg}$ s.m., a przy dawce 6,3 g/kg s.m. - 761 $\mu\text{g/kg}$ s.m. Ilość wprowadzonego Zetagu miała statystycznie istotny wpływ na zmiany sumarycznego stężenia 16 WWA w osadach podczas odwadniania. W obu seriach różnice stężeń 4-, 5- i 6-pierścieniowych węglowodorów były znaczące statystycznie. Identyczną zależność wyznaczono dla zmian stężenia B(a)P i związków kancerogennych.

W osadach ściekowych zarówno przed, jak i po odwadnianiu z dodatkiem polielektrolitu obserwowano podobne udziały WWA rozpuszczalnych w wodzie oraz tych, których $\log k_{ow}$ przyjmuje wartości pośrednie (od 4 do 6). Dodatek Zetagu nie wpływał w większości przypadków na obecność WWA, lecz po jego wprowadzeniu do osadów oznaczano znacznie niższą zawartość węglowodorów w osadach. Należy zatem rozważyć, czy niższe stężenie WWA w fazie stałej wynikało z powodu związania tych związków z matrycą uniemożliwiającego ich wyekstrahowanie czy też na skutek desorpcji ich do cieczy nadosadowej. Analizując zmiany udziałów poszczególnych grup WWA w ogólnej zawartości 16 związków w fazie ciekłej po kondycjonowaniu, można stwierdzić, że odnotowano znaczny spadek zawartości węglowodorów o wartościach $\log k_{ow}$ mniejszych od 4, a więc stosunkowo łatwo rozpuszczających się w wodzie. To świadczy, że następowała sorpcja badanych związków na cząstkach osadu.

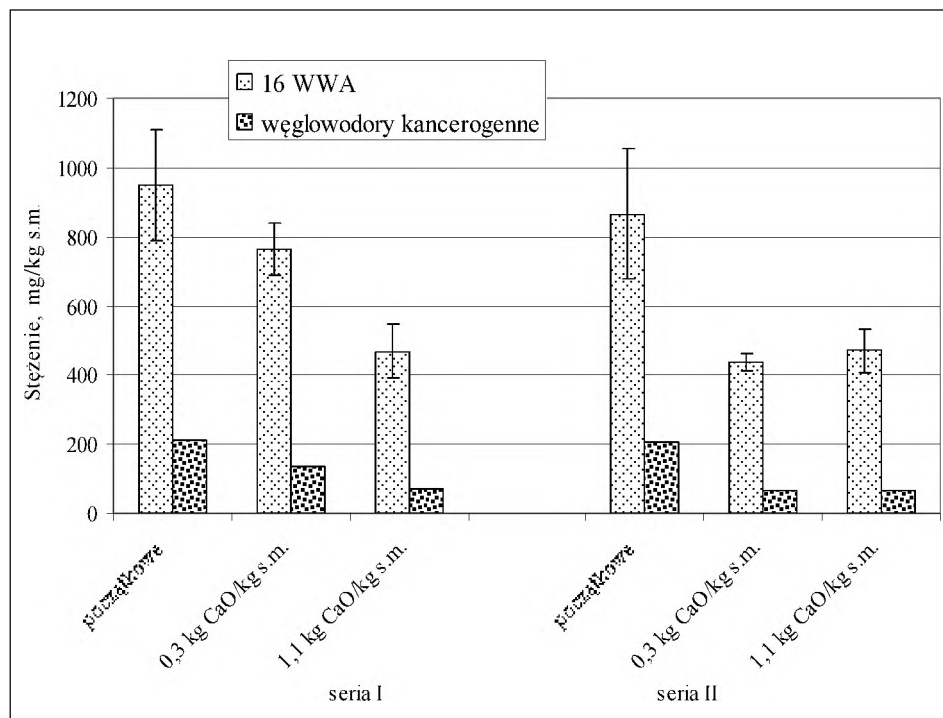
W cieczach nadosadowych średnia zawartość początkowa wynosiła 2,5 $\mu\text{g/l}$, a po procesie kondycjonowania i odwadniania stężenie sumaryczne to 1,0 $\mu\text{g/l}$ przy dawce polielektrolitu wynoszącej 5,3 g/kg s.m. i 2,4 $\mu\text{g/l}$ przy dawce 6,3 g/kg s.m. Stwierdzono, że zmiany stężenia sumarycznego 16 WWA, a także związków rakotwórczych w cieczach nadosadowych były statystycznie istotne dla różnych dawek Zetagu.

Osady ściekowe są materiałem o znacznym zróżnicowaniu matrycy organicznej. Oddziaływanie polielektrolitu na składniki zawiesin i koloidy, znajdujące się w osadach, może przejawiać się w różny sposób, np. wspomagać proces ekstrakcji [3]. Mogło to być przyczyną obserwowanych zmian ilościowych WWA w osadach i cieczach nadosadowych. Polielektrolit kationowy mógł wpływać na metodykę oznaczania WWA w cieczach nadosadowych. Jako związek organiczny rozpuszczający się w ekstrahentach mógł częściowo przechodzić do fazy organicznej. Zatem mógł być w sposób niezamierzony wprowadzony na kolumnienki SPE. Na etapie przygotowania próbek do oznaczania WWA stosowano kolumnienki z wypełnieniem z żelu krzemionkowego zmodyfikowanego kwasem benzenosulfonowym (silny kationit). Uważa się, że wprowadzając polielektrolit na kolumnienki, można było uzyskać poprawę wydajności ekstrakcji WWA z cieczy nadosadowej. To odnotowano w II serii badań, podczas której stężenia niektórych węglowodorów po wprowadzeniu polielektrolitu były wyższe w cieczach po odwadnianiu. Ze względu na spadek zawartości WWA w osadach odwodnionych, a wzrost w cie-

czach, można stwierdzić, że najprawdopodobniej polielektrolit związał te związki w fazie stałej, a wzrost stężeń WWA w cieczach nadosadowych wynikał ze specyfiki użytej metodyki analitycznej WWA. Tezę tę potwierdza fakt, że zaobserwowany w badaniach wzrost zawartości WWA w cieczy nadosadowej był niższy niż jeden rząd wielkości, a spadki zawartości WWA w osadach były znaczące.

9.4. Zmiany ilościowe WWA podczas wapnowania osadów (higienizacja i chemiczna stabilizacja)

Po wykonaniu badań wstępnych ustalono ilości CaO niezbędne do przeprowadzenia higienizacji i stabilizacji chemicznej osadów. Wybrano dwie dawki CaO. Ustalono, że po wprowadzeniu do osadów 0,3 kg CaO/kg s.m. można było uzyskać higienizację osadu, a przy dawce 1,1 kg CaO/kg s.m. nastąpiła mineralizacja osadu [127].



Rys. 37. Zmiany stężenia 16 WWA i węglowodorów kancerogennych podczas wapnowania

W osadach przed wapnowaniem stężenia sumaryczne WWA wahały się w granicach od 664 do 1153 $\mu\text{g/kg s.m.}$ (rys. 37). Stężenia średnie były na poziomie: 915 $\mu\text{g/kg s.m.}$ w I serii i 876 $\mu\text{g/kg s.m.}$ w II serii badań.

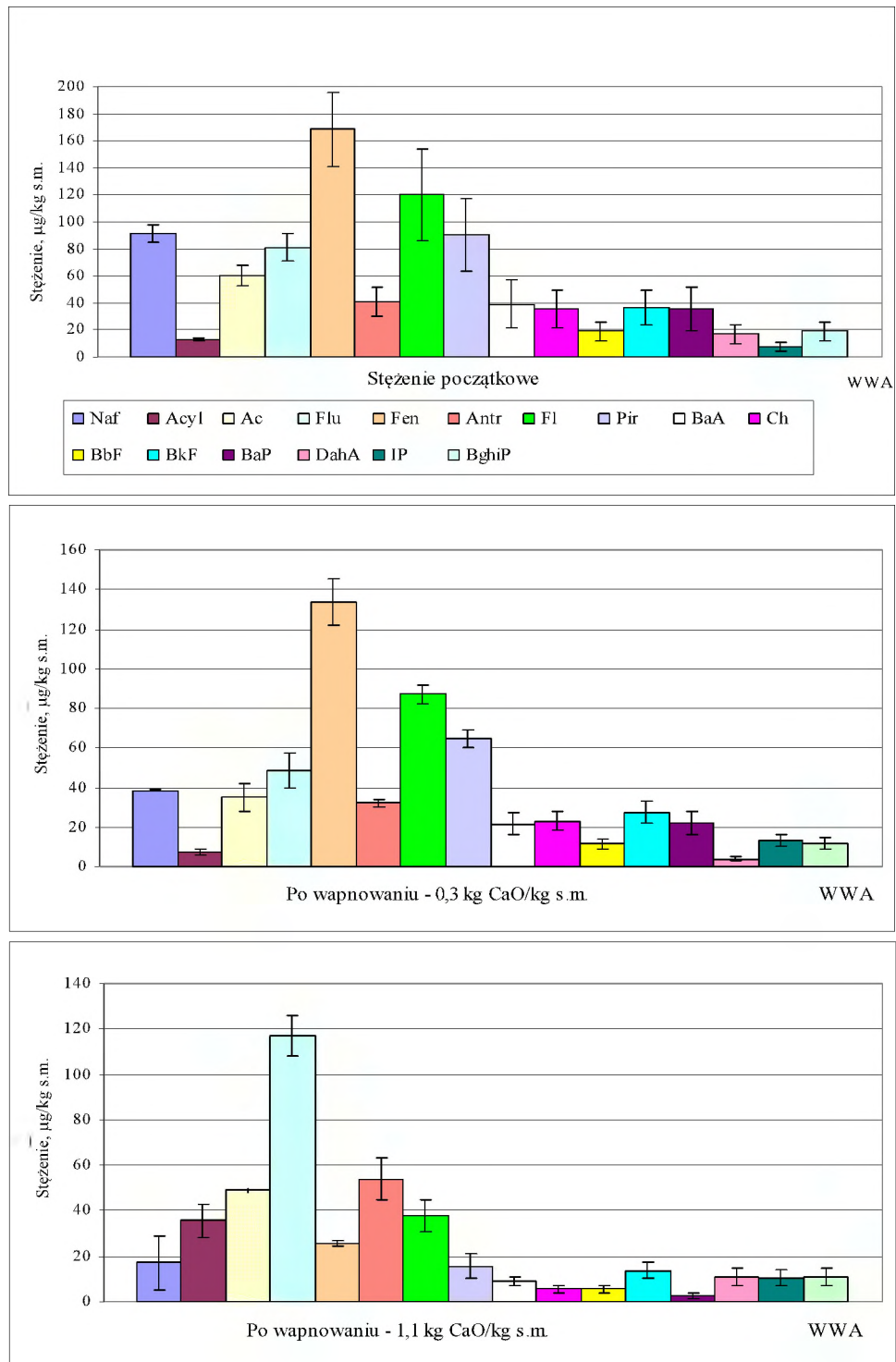
Najwyższe stężenia oznaczono dla węglowodorów 3- i 4-pierścieniowych i stanowiły one odpowiednio 42 i 33% sumarycznej ilości WWA. W obu seriach w największym stężeniu występował fenantren i fluoranten (rys. rys. 38 i 39). Zawartość kancerogennych węglowodorów była w granicach od 205 do 210 $\mu\text{g/kg s.m.}$

W osadach, do których wprowadzono tlenek wapnia, oznaczone stężenia WWA były niższe niż początkowe. Na rysunku 38 przedstawiono zmiany stężeń WWA w osadach poddawanych wapnowaniu, jakie uzyskano w serii I. Przy dawce tlenu wapnia wynoszącej 0,3 kg CaO/kg s.m. udział poszczególnych grup związków w sumarycznej zawartości WWA zarówno w osadach przed, jak i po wapnowaniu był podobny. Zaobserwowano wysokie straty naftalenu: stężenie po procesie było od 3- do 14-krotnie niższe w stosunku do początkowego. Było to związane z intensywnym ulatnianiem się tego związku (wartość ciśnienia par - tab. 1). Wyliczono, że stopień usunięcia poszczególnych węglowodorów był rzędu 30%. Sumaryczna zawartość 16 węglowodorów w osadach po wprowadzeniu wapna wynosiła średnio 763 $\mu\text{g/kg s.m.}$ Zawartość związków rakotwórczych w osadach po wapnowaniu wynosiła 135 $\mu\text{g/kg s.m.}$ (rys. 37). Obliczenia statystyczne wg testu *t-Studenta* wykazały, że różnice pomiędzy zawartością początkową a końcową zarówno 16 WWA, jak i kancerogennych związków, w tym B(a)P, nie były istotne.

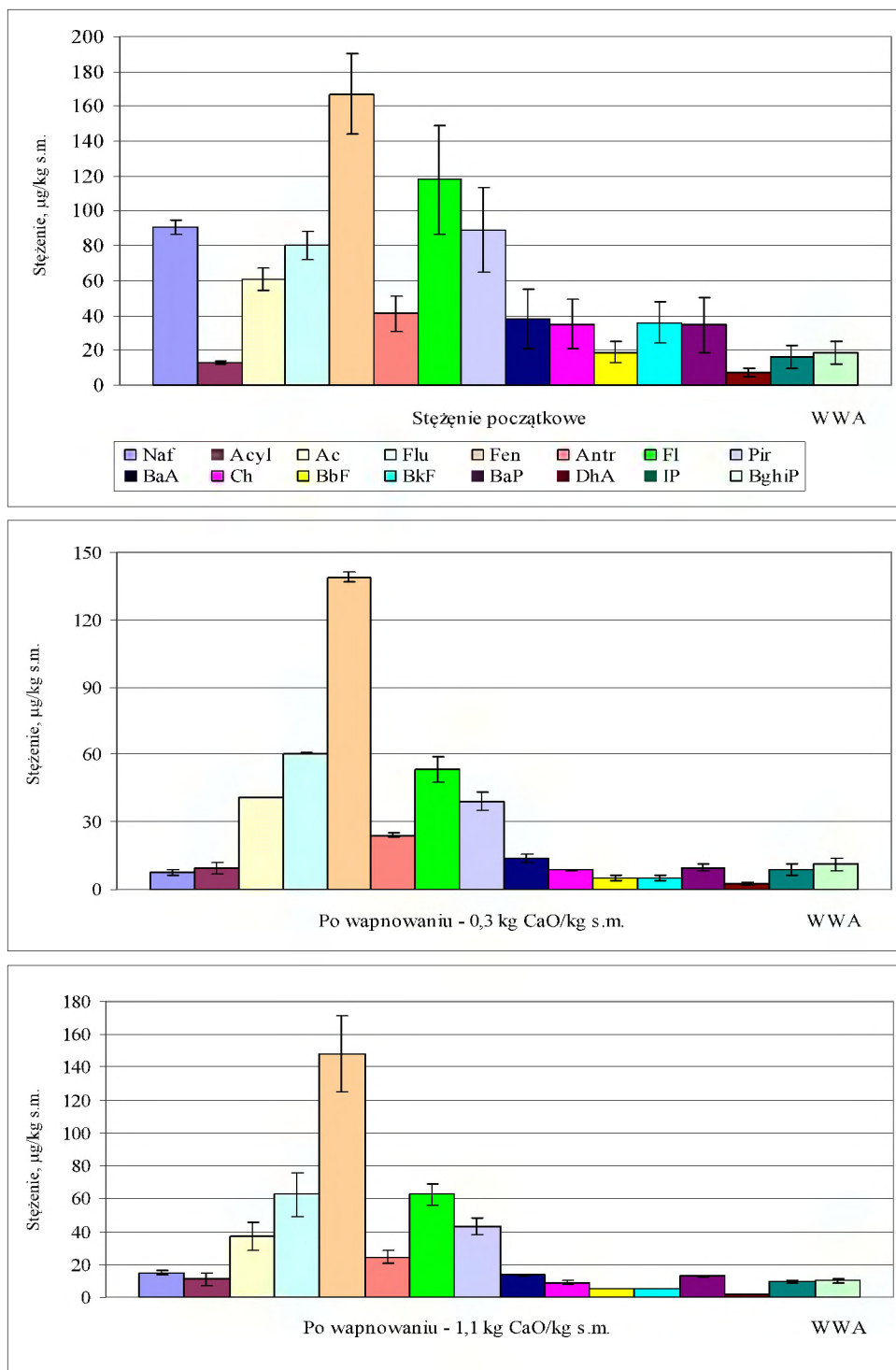
W osadach, do których wprowadzono 1,1 kg CaO/kg s.m., stężenia badanych związków zmieniały się w sposób zróżnicowany. Stężenia naftalenu oraz 4- i 5-pierścieniowych WWA uległy obniżeniu, natomiast 3- i 6-pierścieniowych WWA pozostały bez znaczących zmian. Ponad 3-krotne zwiększenie dawki wapna nie spowodowało istotnego ubytku tych związków. Przy niskiej dawce wapna ubytki stężeń tych WWA były rzędu 30-33%, a przy wyższej - ubytek stężeń nie przekroczył 40%. Zmiany sumarycznej zawartości 16 WWA były statystycznie istotne. Natomiast zmiany związków toksycznych, w tym B(a)P, nie były znaczące. Porównanie pomiędzy wynikami uzyskanymi przy zastosowaniu różnych dawek reagenta wskazuje, że ilość tlenu wapnia nie miała istotnego znaczenia na zmiany sumarycznej zawartości WWA oraz związków kancerogennych.

Wyniki oznaczeń ilościowych WWA otrzymane w II serii badań przedstawiono na rysunku 39. Przy dawce tlenu wapnia 0,3 kg/kg s.m. uzyskano obniżenie średnich stężeń WWA o 52%, przy wyższej dawce natomiast stężenie sumaryczne badanych związków było o 48% niższe niż początkowe. W osadach przed procesem wapnowania udział węglowodorów pogrupowanych według liczby pierścieni był podobny (jak w I serii). Dla osadów wapnowanych mniejszą ilością reagenta (0,3 kg CaO/kg s.m.) najwyższe ubytki uzyskano dla naftalenu (98%) i 5-pierścieniowych WWA (77%). Stężenia 4-pierścieniowych węglowodorów były niższe o 60% w porównaniu z zawartością początkową. Podobnie jak w I serii badań, pozostałe węglowodory odznaczały się stabilnością. Przy zastosowaniu wyższej ilości tlenu wapnia stężenia badanych związków niewiele odbiegały od stężeń uzyskanych przy niższej dawce tego reagenta.

W II serii badań odnotowane różnice w zawartości 16 WWA oraz związków rakotwórczych przed i po procesie wapnowania nie były statystycznie znaczące ($t_d < 2,447$). Również ilość wprowadzonego reagenta nie miała istotnego wpływu na zmiany zawartości 16 WWA i związków kancerogennych.



Rys. 38. Zmiany stężenia WWA w osadach podczas wapnowania - seria I



Rys. 39. Zmiany stężenia WWA w osadach podczas wapnowania - seria II

Na podstawie wyników otrzymanych w seriach I i II można stwierdzić, że po procesie wapnowania uzyskano dla badanych osadów i przyjętych warunków maksymalne obniżenie się sumarycznego stężenia WWA o 54%. Podczas stabilizacji chemicznej osadów zachodziła dalsza mineralizacja związków organicznych połączona z niszczeniem mikroorganizmów i odparowaniem wody. Jednocześnie następował szybki wzrost temperatury do 70°C i odczynu środowiska do pH 12. W takich warunkach możliwe było gwałtowne ulatnianie się węglowodorów. Ulatnianie w pierwszej kolejności dotyczyło tych związków, które należą do najbardziej lotnych. Dla pozostałych związków straty mogły być spowodowane powstawaniem pochodnych (nieanalizowanych podczas doświadczenia) w wyniku reakcji chemicznych. Pewną rolę mogła odgrywać również sorpcja prowadząca do gromadzenia się wielkocząsteczkowych, bardziej toksycznych WWA. Jak już wcześniej wspomniano na wielkość sorpcji wpływają z jednej strony właściwości fizyczno-chemiczne środowiska, a z drugiej - właściwości węglowodorów. Przy niskiej wilgotności sorpcja staje się trwalsza, gdyż WWA mogą być sorbowane nie tylko przez substancje organiczne, lecz także przez koloidy mineralne.

9.5. Zmiany ilościowe WWA w osadach deponowanych w środowisku naturalnym

Badania WWA w osadach składowanych w środowisku prowadzono w warunkach zbliżonych do naturalnych. Zmiany stężenia WWA analizowano w osadach oraz w wodzie przemywającej osady (wymywanie symulujące opady atmosferyczne) oraz w osadach podczas przechowywania ich w warunkach nieograniczonego dostępu tlenu.

9.5.1. Wymywanie WWA z osadów

Badania wymywania WWA z osadów ściekowych prowadzono dwoma sposobami: sporządzając wyciągi (etap I) oraz przemywając osady wodą destylowaną (etap II).

Etap I - Wymywanie WWA w warunkach statycznych

Sumaryczne stężenie badanych związków w wyciągu wodnym wynosiło średnio 7,84 µg/l (tab. 19). Stwierdzono, że stężenia poszczególnych związków były niższe niż ich maksymalna rozpuszczalność w wodzie z wyjątkiem benzo(g,h,i)peryleny. Stężenie tego węglowodoru było 2-krotnie wyższe w odniesieniu do wartości określonej dla wody destylowanej w temperaturze 25°C (tab. 1). W stężeniach bliskich granicy rozpuszczalności występowały benzo(k)fluoranten i dibenzo(a,h)antracen.

Uważa się, że było to spowodowane obecnością w ściekach, a następnie w osadach związków organicznych wpływających korzystnie na rozpuszczalność badanych węglowodorów.

TABELA 19

Stężenie WWA w wyciągach wodnych, $\mu\text{g/l}$

WWA	Wyciąg 1	Wyciąg 2	Wyciąg 3
Naftalen	0,61	0,64	0,62
Acenaftylen	0,06	0,06	0,06
Acenaften	0,18	0,14	0,16
Fluoren	0,22	0,19	0,21
Fenantren	0,72	0,66	0,69
Antracen	0,34	0,41	0,38
Fluoranten	0,65	0,83	0,74
Piren	0,57	0,8	0,69
Benzo(a)antracen*	0,6	0,82	0,71
Chryzen*	0,47	0,79	0,63
Benzo(b)fluoranten*	0,42	0,52	0,47
Benzo(k)fluoranten*	0,35	0,51	0,43
Benzo(a)piren*	0,4	0,52	0,46
Dibenzo(a,h)antracen*	0,45	0,47	0,46
Indeno(1,2,3,c,d)piren*	0,53	0,66	0,6
Benzo(g,h,i)perylen*	0,48	0,57	0,53
Suma WWA	7,05	8,59	7,84
Kancerogenne	3,7	4,86	4,29

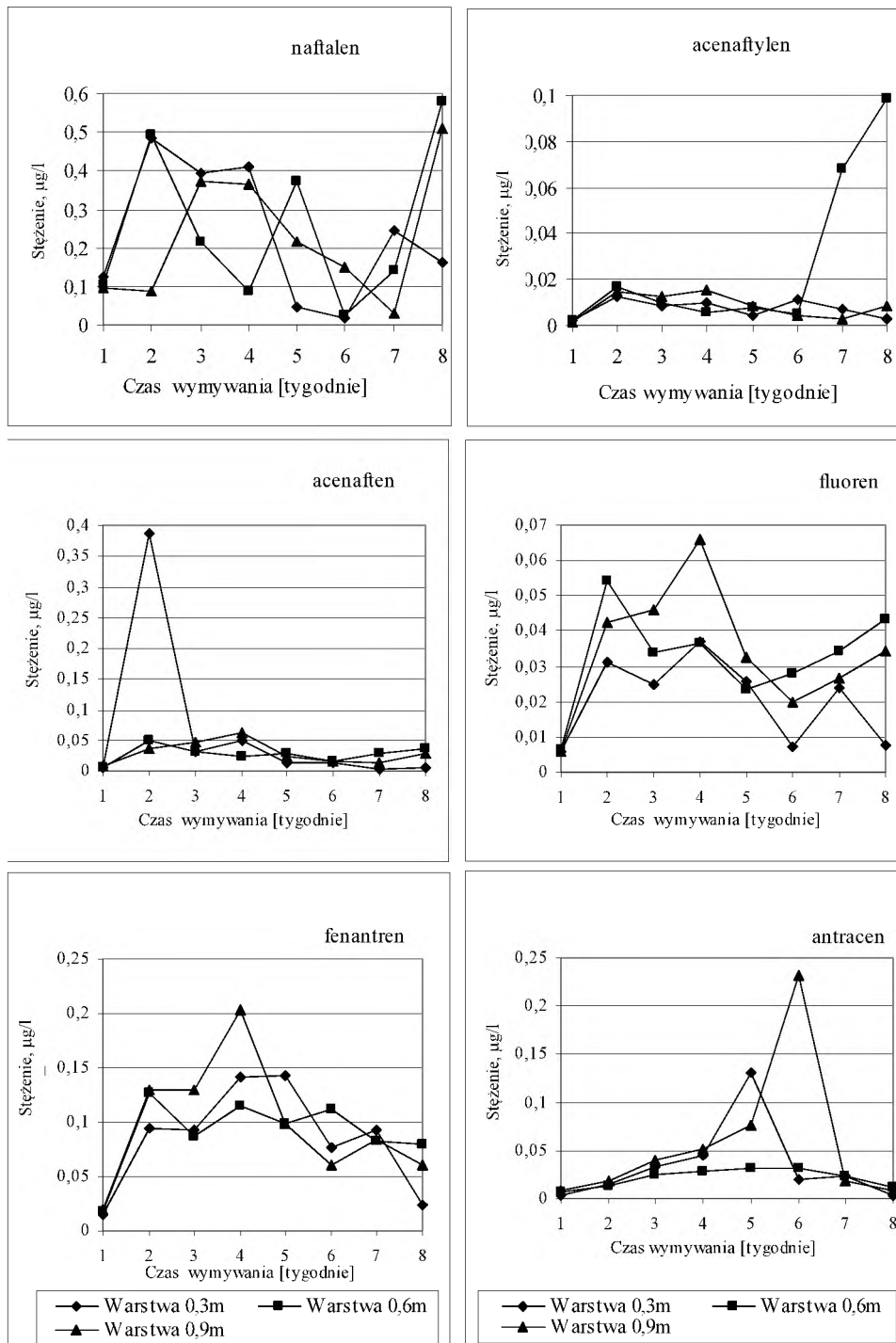
* - węglowodory kancerogenne

Węglowodory o większej rozpuszczalności charakteryzowały się stężeniami dużo mniejszymi od maksymalnych. W otrzymanym wyciągu wodnym oznaczono duże stężenia fluorantenu, benzo(a)antracenu (powyżej $0,7 \mu\text{g/l}$), fenantrenu, pirenu oraz naftalenu w granicach $0,62\text{--}0,69 \mu\text{g/l}$. Najmniejsze stężenie, nieprzekraczające $0,06 \mu\text{g/l}$, odnotowano dla acenaftyleny. Stężenia pozostałych węglowodorów utrzymywały się w granicach od $0,16$ do $0,6 \mu\text{g/l}$.

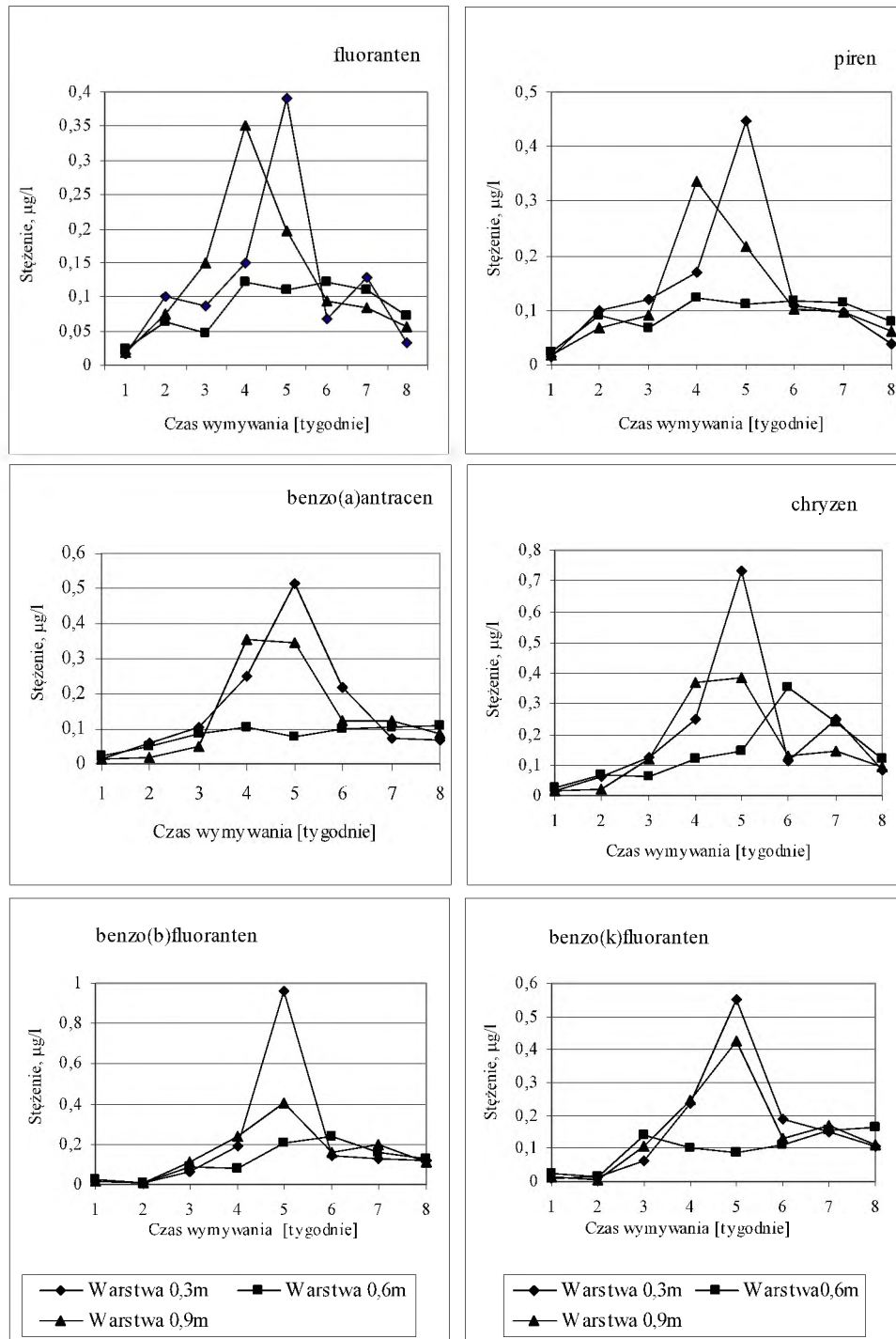
Etap II - Wymywanie WWA z osadów w warunkach dynamicznych

Oznaczenia ilościowe WWA w wyciekach z kolumn lizymetrycznych potwierdziły obecność 16 wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w większości próbek. Na rysunkach 40–42 przedstawiono dynamikę ługowania poszczególnych związków z trzech warstw osadu.

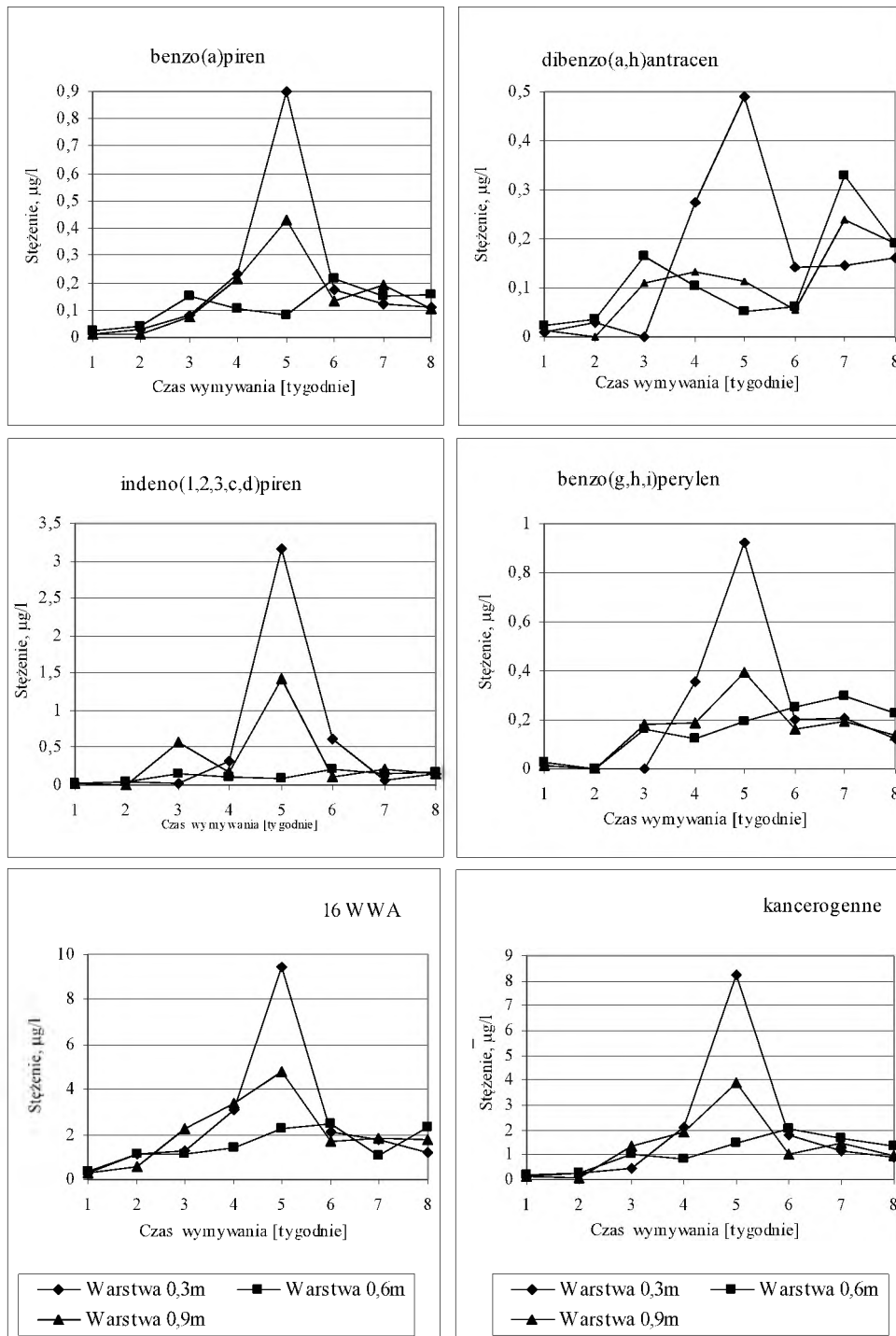
Dla najniższej warstwy osadu (wynoszącej $0,3 \text{ m}$) w pierwszym tygodniu badań przenikanie WWA do infiltrującej wody było bardzo słabe, co należy przypisać silnym wiązaniom adsorpcyjnym na cząstkach stałych. Sumaryczne stężenie WWA wynosiło $0,28 \mu\text{g/l}$. Po dwóch tygodniach zraszania osadów sumaryczne stężenie WWA było prawie 4-krotnie wyższe. Nie wszystkie jednak związki wymywane były z jednakową intensywnością. Stężenia węglowodorów lżejszych, łatwiej rozpuszczalnych w wodzie, były od 4- do ponad 7-krotnie wyższe, natomiast pozostałych podobne lub wyższe co najwyżej 3-krotnie. Z upływem czasu w kolejnych wyciekach odnotowywano gwałtowny wzrost stężenia WWA do wartości $9,4 \mu\text{g/l}$.



Rys. 40. Wymywanie WWA z osadów - naftalen, acenaftylen, acenaften, fluoren, fenantren, antracen



Rys. 41. Wymywanie WWA z osadów - fluoranten, piren, benzo(a)antracen, chryzen, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten



Rys. 42. Wymywanie WWA z osadów - benzo(a)piren, dibenzo(a,h)antracen, indeno(1,2,3,c,d)piren, benzo(g,h,i)perylen, 16 WWA i węglowodory kancerogenne

Wynikało to z wysokich stężeń 5- i 6-pierścieniowych węglowodorów, pomimo że związki te uważane są za silnie związane z matrycą (k_{ow} jest wyższy od 6). Zaobserwowano szczególnie wysoki wzrost stężenia indeno(1,2,3,c,d)pirenu (263-krotny), a także benzo(b)fluorantenu, benzo(g,h,i)peryleny i benzo(a)pirenu. Stężenie węglowodorów kancerogennych stanowiło 87% całkowitej ilości 16 związków (8,2 µg/l). Oznacza to, że mogły one uwalniać się z osadów w dużych ilościach, lecz dopiero po długotrwałym działaniu wody. Maksymalne stężenia dla omawianej warstwy osadów przypadały na piąty tydzień zraszania. Odnotowane wtedy stężenie większości rakotwórczych węglowodorów było znacząco wyższe (pod względem statystycznym) w porównaniu ze stężeniem wyznaczanym we wcześniejszych wyciekach. Podczas dalszego zraszania osadów sumaryczne stężenia WWA stopniowo malały. Jednocześnie odnotowano wysokie stężenia naftalenu i acenaftenu. Choć przebieg dynamiki ługowania poszczególnych związków był zróżnicowany, pewne podobieństwo można zaobserwować w odniesieniu do 4-, 5- i 6-pierścieniowych WWA, które ługowały się najintensywniej w piątym tygodniu badań. Pozostałe węglowodory wymywane były równomiernie przez cały okres badawczy.

Ługowanie większości węglowodorów z osadów o miąższości warstwy 0,6 m przebiegało podobnie jak z osadu o wysokości 0,3 m. Sumaryczne stężenie WWA w wycieku zebrany podczas pierwszego tygodnia wynosiło 0,37 µg/l. Następnie obserwowano wahania stężeń w granicach od 1,15 do 2,48 µg/l. Największe sumaryczne stężenie 16 WWA uzyskano w piątym i szóstym tygodniu wymywania, kiedy to maksymalne stężenie było 4-krotnie niższe niż dla osadu o wysokości 0,3 m. Dynamika ługowania większości węglowodorów była zróżnicowana. Przebieg zmian stężeń kancerogennych węglowodorów był podobny jak sumy 16 WWA (rys. 42). Największe stężenie, przekraczające 2 µg/l, odnotowano w 6 tygodniu zraszania powierzchni osadów.

Przy najwyższej (0,9 m), spośród badanych, warstwie osadów dynamika wymywania miała podobny przebieg jak w pozostałych omawianych warstwach. Najwyższe ilości WWA w wyciekach z osadów dla większości węglowodorów zaobserwowano w czwartym lub/i w piątym tygodniu badań. Najbardziej zróżnicowanym przebiegiem ługowania w tej warstwie osadu charakteryzował się naftalen. Stosunkowo równomiernie podczas 8 tygodni wymywany był acenaftylen. Po 2 tygodniach najslabiej ługowały się dibenzo(a,h)antracen, indeno(1,2,3,c,d)piren oraz benzo(g,h,i)perylen. Największe sumaryczne stężenie WWA przypadało na tydzień piąty - 4,78 µg/l, najniższe natomiast na pierwszy tydzień zraszania, kiedy nie przekraczało 0,29 µg/l. Również na piąty tydzień zraszania przypadało najwyższe stężenie sumaryczne ośmiu kancerogenów i sięgało 3,9 µg/l. W sposób istotny statystycznie różniło się od otrzymanego we wcześniejszych wyciekach.

Podczas ługowania WWA w układzie dynamicznym najniższe stężenia oznaczano dla acenaftyleny, który charakteryzował się najbardziej równomierną dynamiką ługowania (z wyjątkiem ługowania z osadu o wysokości 0,6 m). Indeno(1,2,3,c,d)piren natomiast był tym związkiem, w przypadku którego odnotowano największe różnice w stężeniach (statystycznie istotne) (0,012-3,16 µg/l)

w ekstraktach z poszczególnych warstw osadu. Zaobserwowano, że większość badanych węglowodorów występowała w największym stężeniu w eluatach po 5 lub 6 tygodniach badań. Najwyższe wartości otrzymano dla najniższej warstwy osadu wynoszącej 0,3 m.

Podczas badań wymywania WWA w warunkach dynamicznych równolegle w tygodniowych odstępach czasu kontrolowano zawartość WWA w osadzie niezraszanym, przechowywanym w identycznych warunkach. Wyniki analiz przedstawiono w tabeli 20. Sumaryczne stężenie WWA w osadzie nieprzemyslanym podczas ośmiotygodniowych badań wahało się w zakresie od 161,5 do 1695,4 µg/kg s.m. Wyniki badań świadczą o tym, że w początkowych dwóch tygodniach eksperymentu oznaczona zawartość WWA była znacznie niższa niż na początku (838,1 µg/kg s.m.) (tab. 21). W trzecim tygodniu stężenie było ponad 2-krotnie wyższe w porównaniu z początkowym (1695,4 µg/kg s.m.). Szczególnie wysoki wzrost zaobserwowano dla węglowodorów toksycznych, które występowały w stężeniu 936,6 µg/kg s.m. W kolejnych tygodniach oznaczano stopniowo niższe zawartości WWA aż do wartości zbliżonej do początkowej (571,7 µg/kg s.m.) (tab. 20).

TABELA 20

Zawartość WWA w osadzie niezraszanym, µg/kg s.m.

WWA	Czas przechowywania osadów, tygodnie							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Naftalen	26,7	26,7	167,0	125,9	37,0	66,9	63,5	49,4
Acenaftylen	1,0	7,6	6,3	4,7	46,5	4,3	1,8	2,7
Acenaften	5,2	18,1	16,5	20,2	15,3	11,7	13,0	12,8
Fluoren	7,9	27,3	23,0	4,2	25,8	31,5	35,2	26,6
Fenantren	25,8	79,0	117,5	206,6	119,1	161,2	172,9	119,6
Antracen	5,3	16,3	36,8	53,3	37,3	33,4	26,6	16,0
Fluoranten	20,4	94,0	199,5	247,6	154,1	152,5	174,8	149,8
Piren	16,7	90,0	192,2	203,8	160,4	121,1	141,8	123,2
Benzo(a)antracen*	8,8	28,9	72,5	88,1	48,3	29,6	49,5	18,5
Chryzen*	9,9	29,3	107,8	85,6	38,2	24,9	27,7	16,9
Benzo(b)fluoranten*	8,4	11,3	68,2	1,4	41,0	17,3	26,7	8,6
Benzo(k)fluoranten*	5,9	11,3	73,3	39,7	22,3	19,1	13,4	6,4
Benzo(a)piren*	7,3	26,1	106,8	11,1	16,4	16,9	7,2	3,9
Dibenzo(a,h)antracen*	2,1	2,2	39,4	20,0	2,1	1,2	4,0	2,7
Indeno(1,2,3,c,d)piren*	5,0	1,5	367,6	62,8	44,4	29,4	9,9	6,1
Benzo(g,h,i)perylen*	5,1	1,5	101,0	57,0	17,0	11,8	12,9	8,5
Suma WWA	161,5	471,1	1695,4	1232,0	825,2	732,8	780,9	571,7
Węglowodory kancerogenne	52,5	112,1	936,6	365,7	229,7	150,2	151,3	71,6

* - węglowodory kancerogenne

Zawartość WWA oznaczono także w osadach przemitych po dwumiesięcznym okresie zraszania. Stężenie WWA w tych osadach przedstawiono w tabeli 21. Sumaryczna zawartość 16 WWA w osadach przed badaniami wymywania wynosiła 838,1 µg/kg s.m., a w najwyższym stężeniu występowały fenantren, fluoranten

oraz piren. Stężenie naftalenu było również wysokie i wynosiło 64,2 µg/kg s.m. Maksymalną zawartość fenantrenu (236,1 µg/kg s.m.) odnotowano w osadzie przed procesem zraszania. Natomiast maksymalne ilości fluorantenu i pirenu oznaczono w osadzie niezraszanym, odpowiednio 149,8 i 123,3 µg/kg s.m. Zawartość WWA w osadach przemitych była niższa od początkowej o 58, 32 i 36%, odpowiednio do osadów o wysokości warstw 0,3; 0,6 i 0,9 m. Natomiast w osadach nienarażonych na działanie wody tylko o 28% niższe (571,6 µg/kg s.m.).

Z różnicy pomiędzy stężeniami WWA w osadach przed procesem zraszania, przemitych i niezraszanymi (pozostawionych bez dostępu wody przez 8 tygodni) wynika, że podczas badań zachodziły przemiany WWA. Przemiany te dotyczyły większości badanych WWA, a zwłaszcza naftalenu oraz węglowodorów 3- i 4-pierścieniowych i przebiegały intensywniej w układach narażonych na działanie infiltrującej wody. Chociaż stężenia sumaryczne WWA były niższe od początkowego w osadach przemitych, to odnotowano też przypadki wyższych stężeń dla poszczególnych związków 5- i 6-pierścieniowych (np. dibenzo(a,h)antracenu od 4- do 7-krotnie wyższe). Przyczyną tego mogły być przemiany zachodzące w osadach podczas przepływu wody. Istotne działanie wody w wymywaniu WWA potwierdzają wyniki oznaczeń w osadzie niezraszanym.

W oparciu o wyznaczone stężenia WWA w wyciekach z osadów oraz objętości wycieków i masy osadu wyliczono ilości poszczególnych węglowodorów wymyte w przeliczeniu na jednostkę masy osadu. Wyniki przedstawiono w tabeli 22.

TABELA 21

**Zawartość WWA w osadzie przed badaniami, po zraszaniu oraz w osadzie niezraszanym,
µg/kg s.m.**

WWA	Osady przed zraszaniem	Osady po zraszaniu (przemyle)			Osady niezraszone po 8 tygodniach
		Wysokość warstwy osadu, m			
		0,3	0,6	0,9	
Naftalen	64,2	21,3	20,6	40,5	49,4
Acenaftylen	11,6	1,1	4,1	3,9	2,7
Acenaften	37,8	8,2	20,1	26,2	12,8
Fluoren	59,9	13,7	34,2	39,5	26,6
Fenantren	236,1	49,0	89,9	98,0	119,6
Antracen	26,4	9,5	16,0	16,7	16,0
Fluoranten	87,4	46,4	61,8	82,6	149,8
Piren	56,7	41,1	51,3	49,4	123,3
Benzo(a)antracen*	53,3	19,5	29,0	19,1	18,5
Chryzen*	34,4	21,2	33,9	22,2	16,9
Benzo(b)fluoranten*	41,1	15,9	35,9	28,5	8,6
Benzo(k)fluoranten*	10,4	13,8	33,5	19,7	6,4
Benzo(a)piren*	21,9	21,3	29,6	17,7	3,9
Dibenzo(a,h)antracen*	3,3	14,1	21,5	11,6	2,7
Indeno(1,2,3,c,d)piren*	15,9	19,2	28,4	15,8	6,1
Benzo(g,h,i)perylen*	28,3	19,5	29,5	17,8	8,4
Suma WWA	838,1	334,8	539,3	509,2	571,7
Kancerogenne	208,6	144,5	241,3	152,4	71,5

* - związki kancerogenne

TABELA 22

Ilości WWA wylugowane z osadów podczas zraszania, $\mu\text{g/kg}$

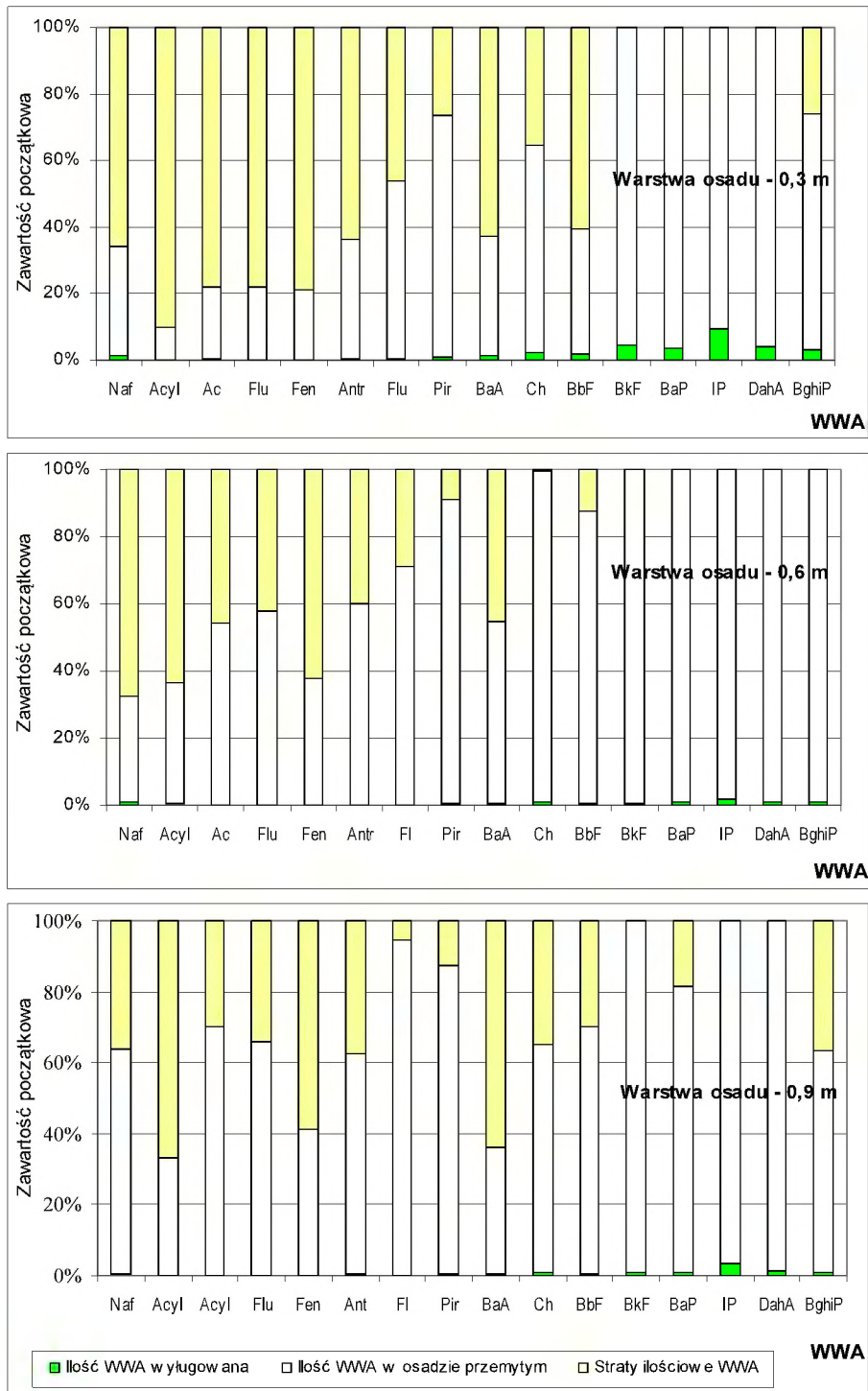
Czas lugowania	Wysokość warstwy osadu, m		
	0,3	0,6	0,9
1 tydzień	0,14	0,12	0,07
2 tydzień	0,52	0,27	0,13
3 tydzień	0,63	0,37	0,53
4 tydzień	1,17	0,35	0,83
5 tydzień	4,35	0,53	1,17
6 tydzień	1,06	0,58	0,41
7 tydzień	0,82	0,52	0,45
8 tydzień	0,61	0,58	0,41
Suma WWA	9,3	3,32	4,0

Najwyższą ilość WWA wynoszącą 9,3 $\mu\text{g/kg}$ wymyto podczas przyjętego cyklu badawczego z najniższej 0,3 m warstwy osadów. Stanowiło to 1,17% początkowej zawartości tych związków w osadach (838,1 $\mu\text{g/kg}$). Z 1 kg osadów usypanych w warstwę 0,6 m wylugowano 3,3 μg WWA, co stanowiło zaledwie 0,42% początkowej zawartości. Podobne wyniki otrzymano dla warstwy osadu o wysokości 0,9 m, dla której wylugowano 0,51% początkowej zawartości (4,0 $\mu\text{g/kg}$) WWA.

Stwierdzono, że średni stopień wymywania sumarycznej ilości WWA z osadów był niewielki, chociaż dla poszczególnych węglowodorów - zróżnicowany. Naftalen i węglowodory 3- i 4-pierścieniowe oraz B(k)F wymywały się bardzo podobnie i niezależnie od wysokości warstwy osadu. Stopień ich wylugowania z jednostkowej masy osadu wahał się w granicach od 0,11 do 2,16%. W najwyższym stopniu sięgającym 17% zawartości początkowej w osadzie wymył się benzo(g,h,i)perylen. Do węglowodorów uwalniających się najłatwiej z matrycy należały także: indeno(1,2,3,c,d)piren (12,6%) oraz benzo(k)fluoranten (5,8%). Do najtrudniej wymywanych należy zaliczyć fluoren (0,13%), fenantren (0,13%) oraz acenaftylen (0,22%). Intensywność wymywania WWA nie była zatem związana z rozpuszczalnością tych związków w wodzie.

Na szczególną uwagę podczas procesu ekstrakcji dynamicznej zasługuje benzo(a)piren. Odnotowano, że w odniesieniu do zawartości początkowej ilość tego węglowodoru wylugowana z jednostkowej masy osadu stanowiła od 0,87% (dla najwyższej warstwy osadu) do 3,5% (dla najniższej warstwy osadu). Świadczy to o tym, że istnieje możliwość uwalniania się tego węglowodoru do infiltrującej wody. Zatem osady przechowywane w warunkach działania opadów atmosferycznych mogą być źródłem zanieczyszczenia wód. Spostrzeżenie to jest istotne ze względu na wysoką kancero- i mutagenność tego węglowodoru.

Na rysunku 43 przedstawiono bilans masowy dla poszczególnych węglowodorów wyrażony w procentach zawartości początkowej. Na podstawie wyników lugowania WWA z osadów można stwierdzić, że związki te uwalniały się do infiltrującej wody w różnym stopniu i w różnym czasie; jedne - w początkowej fazie procesu, inne - dopiero po pewnym czasie prowadzenia eksperymentu. Zależało to od wysokości warstwy osadu, a co było związane z objętością wprowadzanej wody.



Rys. 43. Bilans WWA w osadach przemysłowych

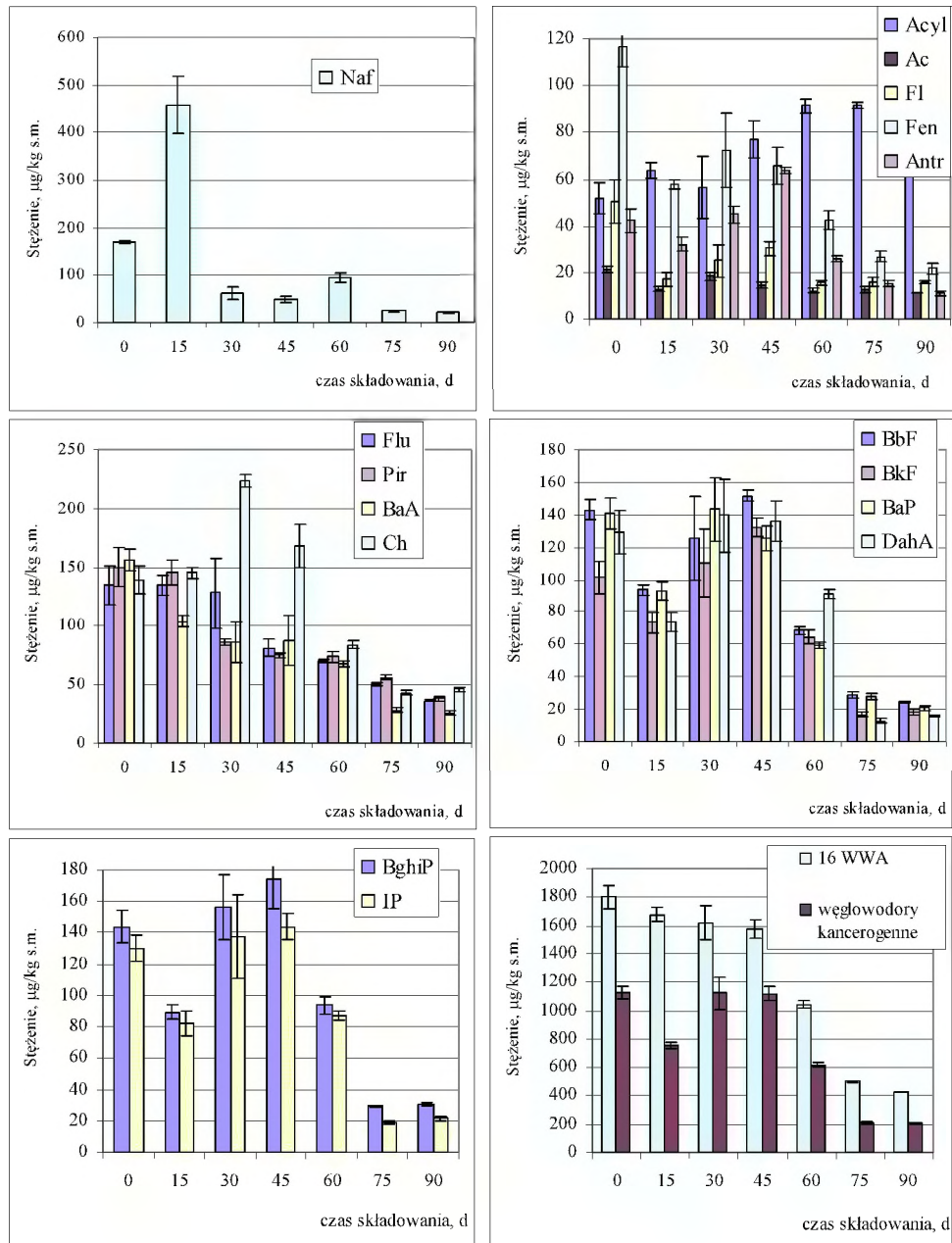
Dla przyjętych warunków badań otrzymano odwrotnie proporcjonalną zależność pomiędzy ilością wymywanych WWA a wysokością warstwy przemylwanego osadu. Jednocześnie ilość hgowanych węglowodorów była wyższa w przypadku wyższego stosunku objętości wprowadzanej wody do suchej masy osadu. Ze względu na duże stężenia WWA w osadach zraszanych uważa się, że zagrożenie przenikania WWA ze składowanych osadów do wód gruntowych będzie długotrwałe. Zagrożenie wynika z tego, że WWA jako silnie zaadsorbowane na cząstkach osadu i słabo rozpuszczające się w wodzie oraz trudno biodegradowalne będą pozostawały w matrycach przez pewien czas w stanie niezmienionym.

9.5.2. Zmiany ilościowe WWA w osadach deponowanych w warunkach tlenowych

Podczas przechowywania osadów w warunkach tlenowych odnotowano stopniowe obniżanie się stężenia 16 WWA, lecz z różną intensywnością. Na rysunkach 44 i 45 przedstawiono dynamikę zmian stężeń poszczególnych węglowodorów. Zawartość początkowa analizowanych węglowodorów w seriach I i II wynosiła odpowiednio 1819 i 879 $\mu\text{g/kg s.m.}$ Odnotowano wysokie stężenia naftalenu i fluorantenu. Dominowały 4-pierścieniowe związki i wyliczono, że stanowiły od 32 do 44% sumarycznego stężenia.

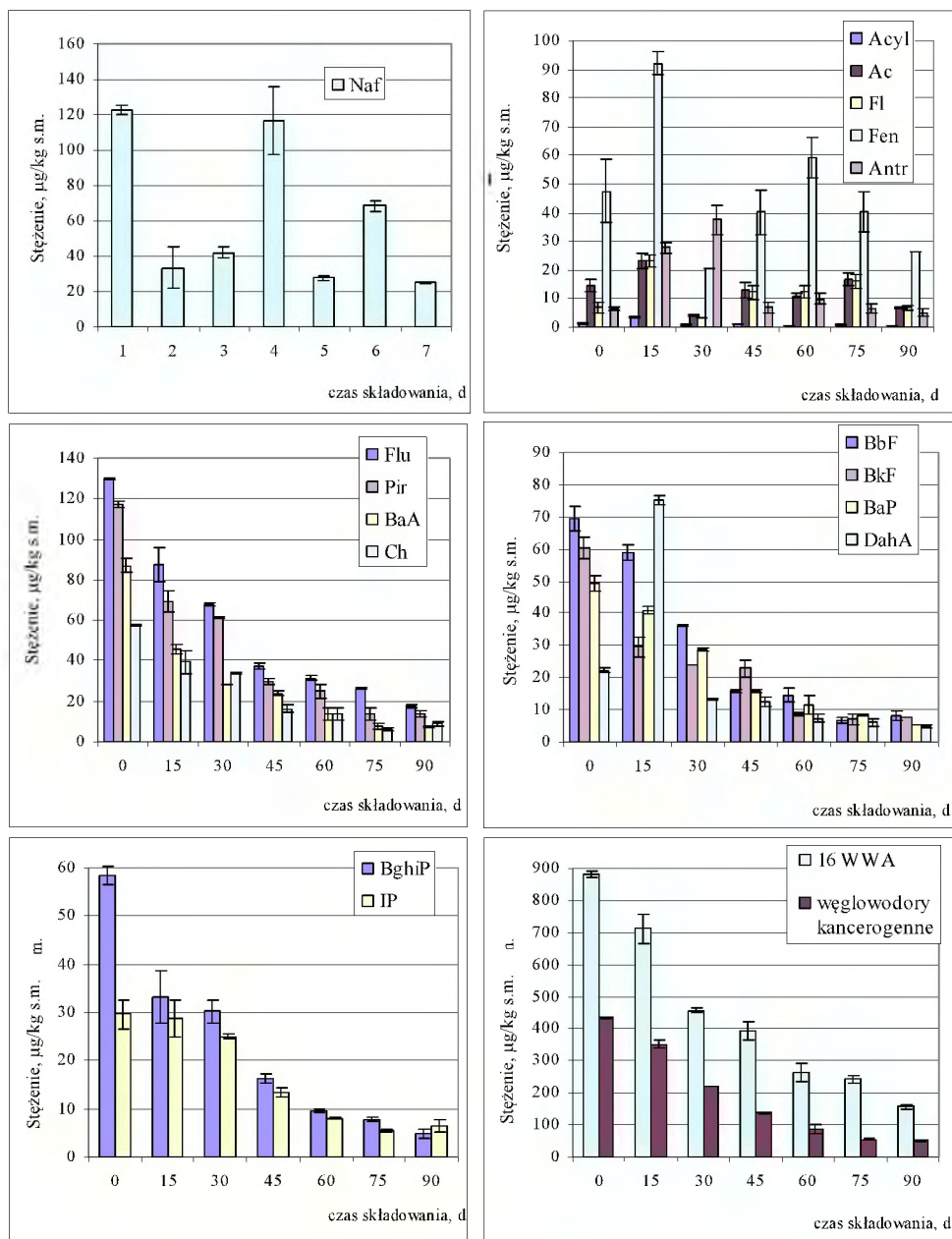
Sumaryczne stężenie węglowodorów kancerogennych przekraczało 1000 $\mu\text{g/kg s.m.}$ w serii I i 430 $\mu\text{g/kg s.m.}$ w II serii badań. Stanowiło to od 50 do 60% całkowitej ilości WWA. W początkowym okresie inkubacji (do 45 doby) zmiany stężenia większości WWA były nieznaczące i nie przekraczały 20%. Odnotowano w I serii 3-krotnie wyższe stężenie naftalenu w porównaniu z początkowym. Podczas deponowania osadów zmiany sumarycznego stężenia WWA wykazywały tendencję spadkową. Jednak zmiany ilościowe poszczególnych związków były niesystematyczne (rys. rys. 44 i 45). Szczególnie dotyczyło to związków małowcząsteczkowych (naftalenu i węglowodorów 3-pierścieniowych).

W serii II badań stężenie naftalenu zmieniało się od 24 do 116 $\mu\text{g/kg s.m.}$ Stężenia 3-pierścieniowych węglowodorów wahały się w zakresie od 11 do 129 $\mu\text{g/kg s.m.}$ To zróżnicowanie stężenia mogło być wynikiem rozpadu złożonych struktur organicznych zawartych w osadach i okresowego uwalniania tych węglowodorów. Stężenia 4-pierścieniowych związków zmieniały się w granicach od 26 do 224 $\mu\text{g/kg s.m.}$ (seria I) i od 9 do 130 $\mu\text{g/kg s.m.}$ (seria II). Poliaromaty o wyższej liczbie pierścieni charakteryzowały się stężeniem zmieniającym się w zakresie od 12 do 174 $\mu\text{g/kg s.m.}$ i od 5 do 70 $\mu\text{g/kg s.m.}$ odpowiednio w serii I i II. Po 90 dniach inkubacji sumaryczna zawartość 16 WWA wynosiła 426 $\mu\text{g/kg s.m.}$ w serii I i 157 $\mu\text{g/kg s.m.}$ w serii II. Było to stężenie niższe od początkowego 4-6-krotnie. Ubytek WWA odnotowany w tym czasie wynosił od 76 do 82%. Należy jednak zaznaczyć, że najwyższy ubytek WWA stwierdzono po 60-75 dniach prowadzenia procesu. Zmiany stężenia WWA po tym czasie w porównaniu z ilością początkową były znaczące (pod względem statystycznym).



Rys. 44. Zmiany stężenia WWA w osadach deponowanych w warunkach tlenowych - seria I

Stężenie węglowodorów kancerogennych pozostawało na tym samym poziomie po 60, 75 i 90 dobach deponowania osadów w warunkach tlenowych.



Rys. 45. Zmiany stężenia WWA w osadach deponowanych w warunkach tlenowych - seria II

Uważa się, że ubytek WWA, jaki zaobserwowano podczas deponowania osadów, był wypadkową procesów abiotycznych i biodegradacji. Spośród procesów przebiegających bez udziału mikroorganizmów najistotniejsza jest sorpcja, o czym już pisano. Dotyczy ona głównie materii organicznej, możliwa jest także w pewnych warunkach (np. zmniejszenia zawartości wody) sorpcja na cząstkach mineral-

nych. Ze względu na to, że podczas deponowania osadów uwodnienie malało, sorpcja mogła być coraz intensywniejsza. Prowadziło to do trwałego związania węglowodorów z matrycą. Sorpcja jest powodem zmniejszania się dostępności dla mikroorganizmów i tym samym zmniejszania się biodegradacji WWA.

Uważa się, że wysokie straty naftalenu wywołane były intensywnym odparowywaniem. Jednocześnie wraz z ubytkiem WWA zaobserwowano, że stężenia niektórych węglowodorów, w tym także naftalenu, były wyższe od początkowego. Przyczyną mogło być generowanie węglowodorów jako produktów rozpadu struktur bardziej złożonych.

9.6. Zmiany ilościowe WWA w glebie zasilonej osadami ściekowymi przechowywanej w środowisku

Badania dynamiki zmian ilościowych WWA w glebach zasilonych osadami ściekowymi prowadzono w dwóch etapach, do których wykorzystano glebę piaszczystą z terenu użytkowanego rolniczo oraz osady przefermentowane i przefermentowane dodatkowo wapnowane (stabilizowane chemicznie). Badano wymywanie węglowodorów z gleb w warunkach statycznych oraz wyznaczono zmiany ich stężeń podczas przechowywania w warunkach tlenowych.

9.6.1. Wymywanie WWA z gleby zasilonej osadami

Średnie sumaryczne stężenie badanych 16 WWA w glebie było niskie i wahało się w granicach od 207,8 do 242,9 $\mu\text{g/kg}$ s.m. (tab. 23). Według klasyfikacji podawanej przez Instytut Uprawy i Nawożenia w Puławach była to gleba o I stopniu zanieczyszczenia WWA, określana jako „niezanieczyszczona, lecz o podwyższonej zawartości tych związków” [138]. Jednak po uwzględnieniu zawartości materii organicznej (5,5%) obliczona zawartość WWA nie przekraczała 41 $\mu\text{g/kg}$ s.m., co zmieniło jej klasyfikację na zerowy stopień zanieczyszczenia. Według tych wytycznych uważa się, że rośliny uprawiane na takiej glebie nie powinny być zanieczyszczone wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi.

W glebie wzbogaconej osadami ściekowymi przefermentowanymi zawartość WWA była wyższa i sięgała 415,8 $\mu\text{g/kg}$ s.m. (wartość średnia - 371,3 $\mu\text{g/kg}$ s.m.). Osady wprowadzone do gleby wzbogaciły ją zwłaszcza w kancerogenne 5- i 6-pierścieniowe związki, gdyż zanotowano kilkakrotnie wyższe stężenia tych węglowodorów (tab. 23). W glebie z dodatkiem osadu uprzednio stabilizowanego chemicznie sumaryczna zawartość 16 węglowodorów wynosiła średnio 227 $\mu\text{g/kg}$ s.m. Podobnie jak w przypadku osadów przefermentowanych, osady wapnowane były nośnikiem związków rakotwórczych (5- i 6-pierścieniowych). Odnotowano niższe stężenie naftalenu i węglowodorów 3-pierścieniowych w porównaniu z glebą kontrolną. Wynikało to z ubytku najbardziej lotnych węglowodorów podczas chemicznej stabilizacji za pomocą tlenku wapnia, gdyż wzrost odczynu i temperatury osadów przyspieszył ulatnianie.

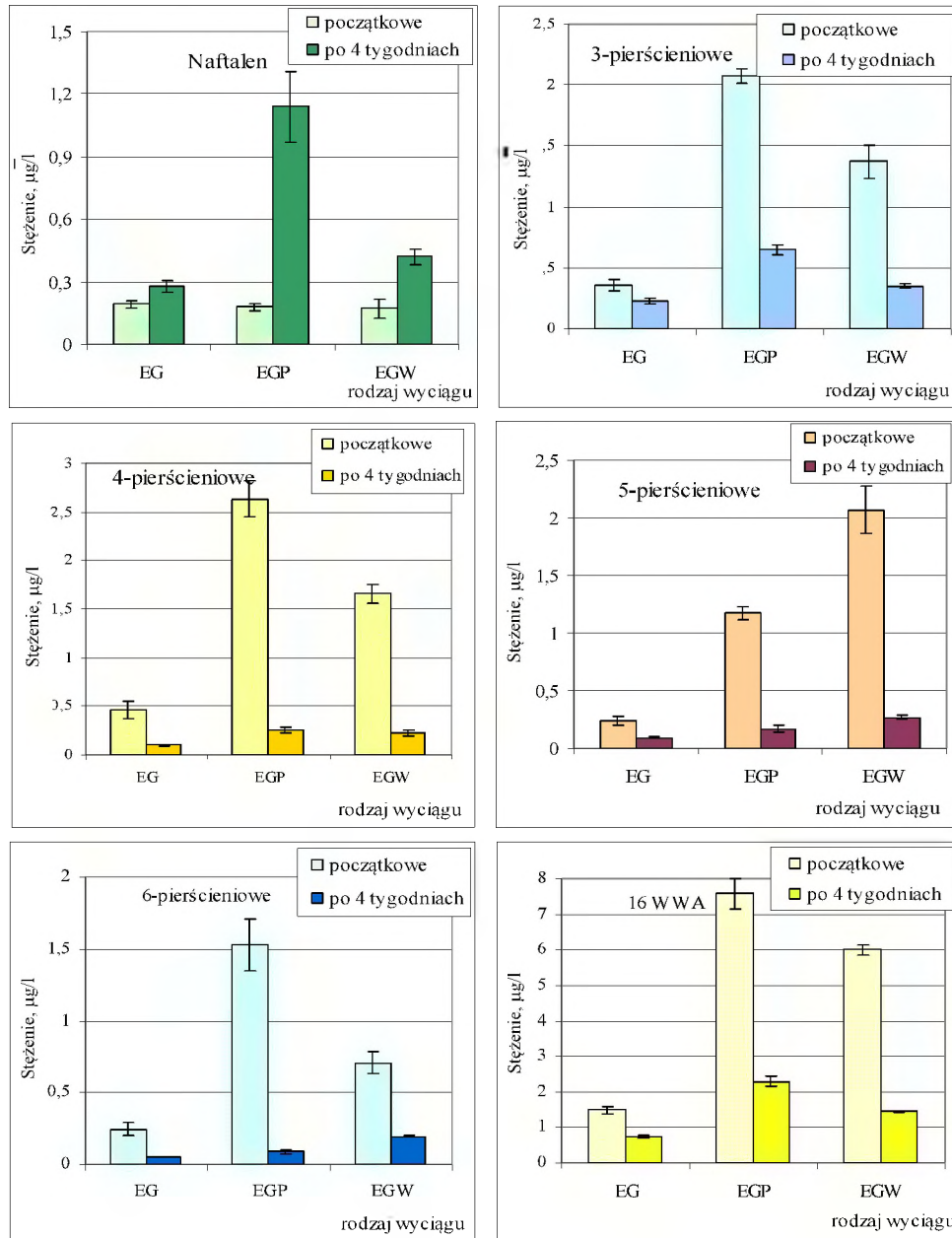
W ekstrakcie wodnym z gleby kontrolnej sumaryczne stężenie 16 węglowodorów wynosiło 1,5 µg/l, natomiast w ekstraktach z gleb wzbogaconych osadami przefermentowanymi oraz przefermentowanymi i wapnowanymi dochodziło do wartości odpowiednio 7,6 i 6,0 µg/l. Stężenia węglowodorów (pogrupowanych według ilości pierścieni) w wyciągu wodnym z gleby kontrolnej i wzbogaconej osadami przefermentowanym oraz wapnowanym przedstawiono na rysunku 46. Wpływ dodatku osadów do gleby na wymywanie WWA był zróżnicowany dla poszczególnych grup węglowodorów. Porównywalne stężenia w wyciągach wodnych uzyskano dla naftalenu, dla którego stężenie w wyciągu z gleby kontrolnej wynosiło 0,19 µg/l, a z gleby zasilonej osadem przefermentowanym i wapnowanym odpowiednio 0,18 i 0,17 µg/l. Dla związków 3-, 4- i 6-pierścieniowych najwyższe stężenia uzyskano w ekstraktach z gleby z dodatkiem osadu przefermentowanego. Stężenie 3- i 6-pierścieniowych było około 6-krotnie wyższe w odniesieniu do wyciągu z gleby kontrolnej. W wyciągu wodnym z gleby nawożonej osadem wapnowanym uzyskane stężenia tych związków wahały się w granicach od 1,09 do 1,75 µg/l. Stężenie węglowodorów 5-pierścieniowych w ekstrakcie z gleby zasilonej osadem wapnowanym było ponad 8-krotnie wyższe od stężenia w wyciągu z gleby kontrolnej.

Na podstawie testu *t-Studenta* (pomiar niesparowany) można stwierdzić, że wprowadzenie do gleby zarówno osadu przefermentowanego, jak i wapnowanego miało istotny statystycznie wpływ na stężenie w wyciągach wodnych 16 węglowodorów oraz związków kancerogennych (rys. 47).

TABELA 23

Zawartość początkowa WWA w glebie kontrolnej i w glebie zasilonej osadami, µg/kg s.m.

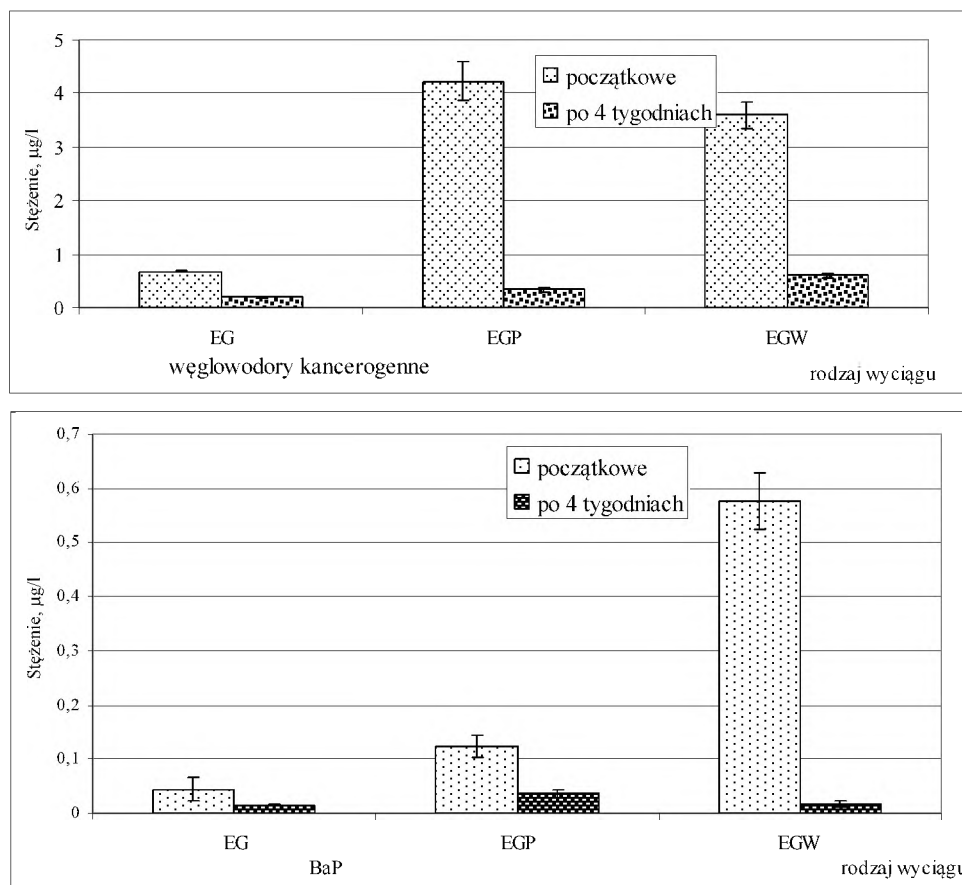
WWA	Gleba kontrolna	Gleba zasilona osadem przefermentowanym	Gleba zasilona osadem przefermentowanym i wapnowanym
Naftalen	14,3±1,0	9,4±1,2	3,6±1,2
Acenaftylen	7,3±1,1	9,4±2,0	4,4±0,2
Acenaften	11,2±2,0	7,4±2,4	8,4±2,1
Fluoren	32,0±5,7	10,9±6,7	21,0±2,2
Fenantren	32,2±5,6	31,1±4,5	29,6±1,8
Antracen	41,9±5,3	39,9±2,0	28,3±2,7
Fluoranten	27,3±0,9	41,8±2,0	22,9±2,9
Piren	27,3±1,5	24,8±2,4	16,1±1,5
Benzo(a)antracen	3,4±1,7	24,7±2,3	11,3±1,8
Chryzen	3,7±1,9	15,0±3,6	8,7±1,9
Benzo(b)fluoranten	6,6±1,4	25,7±2,4	9,7±2,7
Benzo(k)fluoranten	5,6±1,6	23,9±1,8	8,8±1,2
Benzo(a)piren	2,6±1,3	21,9±1,9	11,6±2,0
Dibenzo(a,h)antracen	3,6±1,8	19,9±3,4	13,5±2,8
Indeno(1,2,3,c,d)piren	3,3±1,6	20,7±3,6	15,6±1,4
Benzo(g,h,i)perylene	2,4±1,2	24,0±2,1	13,7±1,9
Suma WWA	224,4±12,9	371,30±26,6	227,0±6,4
Kancerogenne	31,3±13,1	92,9±5,2	181±18,2



Rys. 46. Wymywanie WWA z gleby zasilonej osadami: EG - wyciąg z gleby kontrolnej, EGP - wyciąg z gleby zasilonej osadem przefermentowanym, EGW - wyciąg z gleby zasilonej osadem wapnowanym (uprzednio przefermentowanym)

Na rysunkach 46 i 47 przedstawiono także zmiany stężenia poszczególnych węglowodorów oraz stężenia 16 związków, z wyszczególnieniem kancerogennych i B(a)P, jakie otrzymano w ekstraktach po 4 tygodniach przechowywania gleb.

Stężenie 16 WWA w wyciągu wodnym z gleby kontrolnej było w granicach od 0,67 do 0,76 $\mu\text{g/l}$. W ekstraktach z gleby zasilonej osadami przefermentowanym oraz wapnowanym stężenie węglowodorów wynosiło odpowiednio: 2,29 i 1,45 $\mu\text{g/l}$. Stężenie rakotwórczych WWA w wyciągu kontrolnym nie przekraczało 0,20 $\mu\text{g/l}$. W wyciągach z gleby zasilonej osadem przefermentowanym stężenie kancerogenów wynosiło 0,34 $\mu\text{g/l}$, natomiast gdy do gleby wprowadzono osady wapnowane, w ekstrakcie otrzymano 3-krotnie wyższe stężenie w porównaniu z kontrolnym (0,60 $\mu\text{g/l}$). Obliczenia statystyczne potwierdziły istotne znaczenie dodatku osadów zarówno przefermentowanych, jak i wapnowanych (uprzednio przefermentowanych) w ilości wymywanych kancerogenów.



Rys. 47. Wymywanie węglowodorów kancerogennych i B(a)P z gleby zasilonej osadami, EG - wyciąg z gleby kontrolnej, EGP - wyciąg z gleby zasilonej osadem przefermentowanym, EGW - wyciąg z gleby zasilonej osadem wapnowanym (uprzednio przefermentowanym)

Po 4 tygodniach przechowywania osadów w znaczący sposób obniżyły się także stężenia węglowodorów 3-, 4-pierścieniowych w otrzymanych eluatach. Spośród badanych węglowodorów w istotny sposób zmieniło się stężenie naftale-

nu. Jednak w tym przypadku stężenie tego związku było wyższe zarówno w wyciągu wodnym z gleby kontrolnej, jak i z gleb zasілonych osadami.

Na podstawie objętości otrzymanych trzech kolejnych wyciągów wodnych oraz znanej zawartości suchej masy w próbkach poddawanych wymywaniu obliczono ilość poszczególnych WWA, która została wylugowana z jednostkowej masy gleby (kontrolnej i wymieszanej z osadami) - tabela 24.

TABELA 24

Stopień wylugowania WWA z gleby kontrolnej i gleby zasılonej osadami w odniesieniu do zawartości początkowej, %

WWA	Gleba kontrolna		Gleba zasılona osadem przefermentowanym		Gleba zasılona osadem wapnowanym (uprzednio przefermentowanym)	
	Przed badaniami	Po 4 tygodniach przechowywania	Po wprowadzeniu osadów	Po 4 tygodniach przechowywania	Po wprowadzeniu osadów	Po 4 tygodniach przechowywania
Naftalen	35,7±5,2	51,9±4,4	50,9±5,8	325,5±7,1	127,7±6,1	213,9±5,4
3-pierścieniowe	7,7±4,2	4,8±3,2	42,6±3,5	13,3±3,5	40,2±3,5	10,2±3,3
4-pierścieniowe	20,0±3,8	4,4±2,7	76,5±2,5	7,3±2,0	75,5±2,4	10,3±2,1
5-pierścieniowe	37,8±2,8	14,4±2,1	36,6±2,2	5,2±2,8	126,9±3,6	16,5±1,6
6-pierścieniowe	96,9±1,9	20,2±1,8	75,6±1,4	4,3±1,1	65,3±2,3	17,9±1,1
Suma WWA	18,0±1,3	8,9±0,8	55,4±2,4	16,8±1,4	71,4±1,3	17,2±0,7
Kancerogenne	68,0±24,0	18,6±4,9	63,0±3,3	5,1±1,2	104,5±7,6	17,4±1,3

Stopień wymycia 16 WWA z gleby kontrolnej wynosił średnio 18% zawartości początkowej. Dla poszczególnych grup węglowodorów ilość wymywana z jednostkowej masy gleby wahała się w granicach od 7,7% dla 3-pierścieniowych do 96,9% dla 6-pierścieniowych. Stopień wymycia węglowodorów kancerogennych wahał się od 44 do 92% w odniesieniu do zawartości początkowej.

Z gleby zasılonej osadem przefermentowanym w wyciągu wodnym odzyskano 55,4% początkowej zawartości oznaczanych WWA. Należy podkreślić, że wynikało to z wysokich stężeń tych związków w osadach, z których są zwykle łatwiej wymywane niż z gleby. Pomimo że osady były nośnikiem węglowodorów rakotwórczych, to stopień ich wymycia nie zwiększył się po wprowadzeniu ich do gleby i wynosił średnio 63% (w ekstrakcie kontrolnym - 68%). Najwyższą ilość WWA wymyto z gleby, do której wprowadzono osad wapnowany, mimo że zawartość początkowa była podobna do tej oznaczonej w glebie kontrolnej. W wyciągu z gleby zasılonej osadem wapnowanym wylugowano od 70,1 do 72,7% sumarycznej ilości 16 węglowodorów w odniesieniu do zawartości początkowej. Najłatwiej wymywanymi były naftalen i węglowodory 5-pierścieniowe. Dla węglowodorów kancerogennych stopień wylugowania przekraczał 96% początkowej zawartości. Procentowa ilość B(a)P, jaką uzyskano w wyciągu wodnym, była 4-krotnie wyższa niż w wyciągu z gleby kontrolnej. Dodatek osadu zarówno przefermentowanego, jak i wapnowanego, miał statystycznie istotny wpływ na stopień wymycia 16 WWA. Wartość t_d obliczona dla pomiarów niesparowanych przekraczała odpowiednio 17 i 34. Stopień wymycia związków kancerogennych natomiast nie różnił się istotnie statystycznie dla badanych gleb.

Po 4 tygodniach przechowywania gleb stopień wymywania WWA był kilkakrotnie niższy niż w wyciągach sporządzonych po wymieszaniu gleby z osadami. Z gleby kontrolnej wymyto około 9% 16 WWA w porównaniu z zawartością początkową, natomiast z gleb zasilonych osadami od 15,4 do 17,9% (tab. 24). Dodatek osadów miał statystycznie istotne znaczenie w wymywaniu WWA po 4 tygodniach przechowywania. Wartość t_d wyznaczona według testu *t-Studenta* wynosiła dla gleby zasilonej osadem przefermentowanym 6,2 dla 16 WWA i 2,6 dla rakotwórczych. Dla gleby wymieszanej z osadem wapnowanym wartość t_d wynosiła 8,5 dla sumarycznej ilości 16 WWA, co potwierdza istotne znaczenie osadów w ich ługowaniu (wartość graniczna t_d wynosiła 2,447).

9.6.2. Zmiany ilościowe WWA w glebie zasilonej osadami

Badania zmian ilościowych WWA w glebie prowadzono z dodatkiem osadów: przefermentowanego i przefermentowanego dodatkowo wapnowanego. Próbkę kontrolną stanowiła gleba bez dodatku osadów. Zmiany WWA określono, analizując zawartość WWA po wprowadzeniu osadów do gleby oraz po 4 tygodniach przechowywania mieszanin w warunkach laboratoryjnych.

Na rysunkach 48 i 49 przedstawiono zmiany stężenia 16 WWA oraz poszczególnych grup węglowodorów. W glebie kontrolnej sumaryczne stężenie 16 WWA wahało się od 207,8 do 242,9 $\mu\text{g/kg s.m.}$

W największym stężeniu występowały węglowodory 3-pierścieniowe, które stanowiły ponad 50% ilości WWA. Stężenie kancerogenów było stosunkowo niskie i nie przekraczało 45 $\mu\text{g/kg s.m.}$ (w tym stężenie B(a)P wynosiło 2,6 $\mu\text{g/kg s.m.}$).

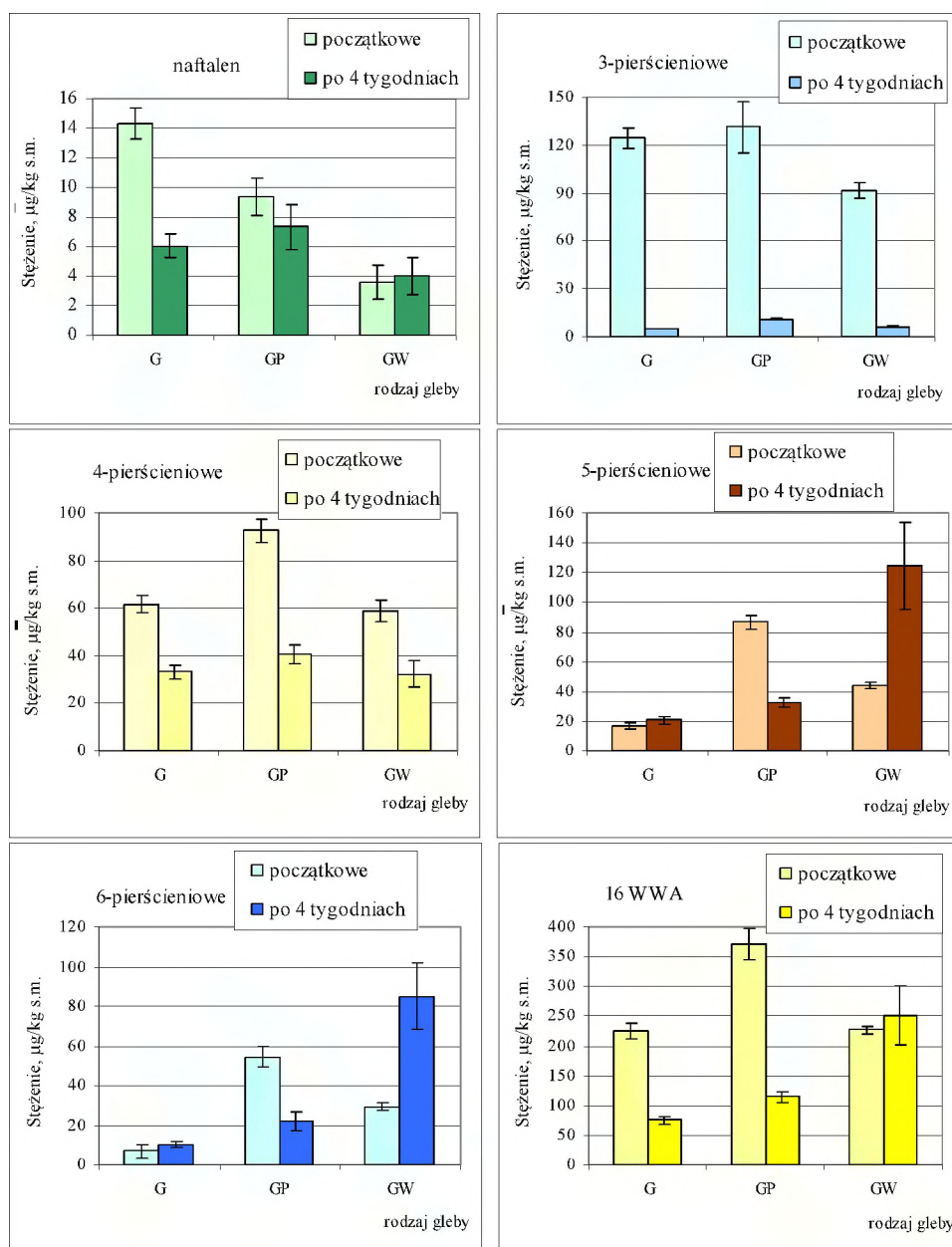
Po wprowadzeniu osadów przefermentowanych stężenie 16 WWA zmieniło się w granicach od 328,3 do 415,8 $\mu\text{g/kg s.m.}$ W znaczącej ilości wzrosło stężenie węglowodorów 5- i 6-pierścieniowych (od 5- do 8-krotnie). Stężenie związków rakotwórczych przekroczyło 180 $\mu\text{g/kg s.m.}$ Stężenia pozostałych węglowodorów utrzymywały się na podobnym poziomie. Wprowadzenie osadu przefermentowanego miało statystycznie istotny wpływ na zwiększenie sumarycznej ilości węglowodorów, w tym rakotwórczych oraz 4-pierścieniowych.

Po dodaniu osadów wapnowanych (uprzednio przefermentowanych) do gleby zawartość 16 WWA była na poziomie zawartości w glebie kontrolnej i wynosiła 227 $\mu\text{g/kg s.m.}$ Jednak znacznie mniej było naftalenu - 3,6 $\mu\text{g/kg s.m.}$, podczas gdy w glebie kontrolnej - 14,3 $\mu\text{g/kg s.m.}$ Węglowodory 5- i 6-pierścieniowe występowały w większych stężeniach w glebie zasilonej osadem wapnowanym od tych w glebie kontrolnej. Zmiany stężeń tych węglowodorów były istotne pod względem statystycznym.

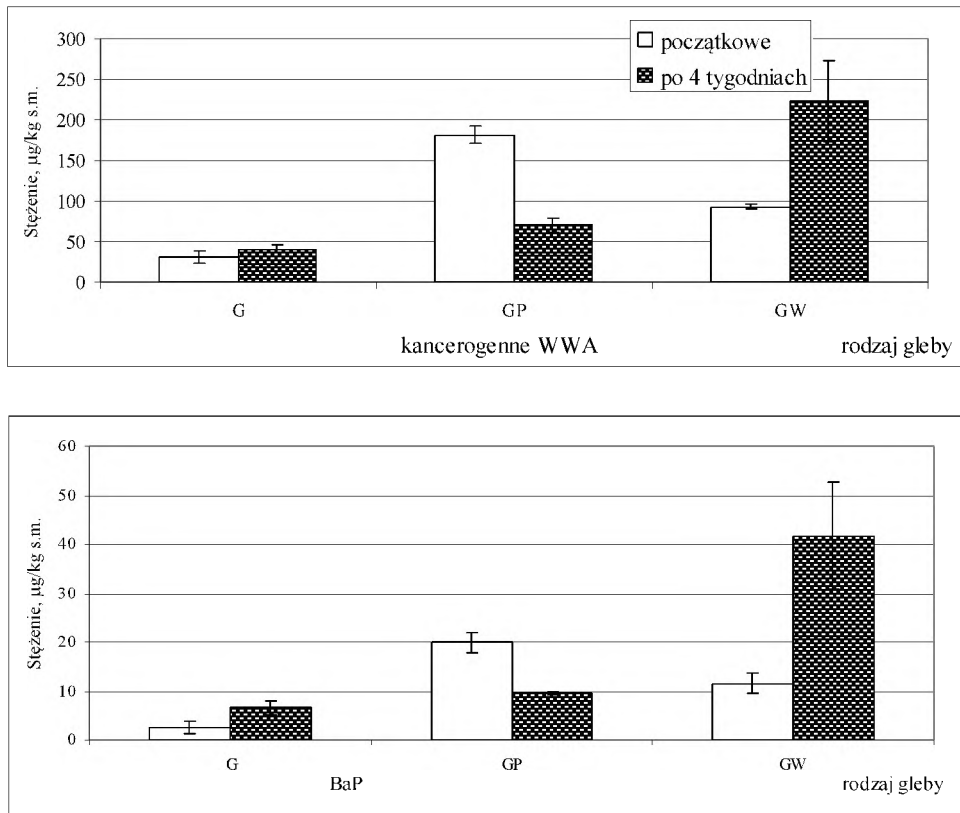
Po 4 tygodniach przechowywania próbek w glebie kontrolnej stężenie 16 WWA było na poziomie 74,8 $\mu\text{g/kg s.m.}$ Zmiany stężenia były znaczące, gdyż wartość t_d była wyższa od granicznej określonej w teście *t-Studenta* (2,447) i wynosiła 16.

Również istotne było obniżenie stężenia WWA w glebie zasilonej osadem przefermentowanym (do 113,8 $\mu\text{g/kg s.m.}$). Zależność ta odnosiła się do badanych węglowodorów z wyjątkiem naftalenu. Badania stężeń WWA w glebie, do których dodano

osadu przefermentowanego i wapnowanego, wykazały, że sumaryczna ilość tych związków utrzymywała się na tym samym poziomie. Jednak należy podkreślić, że zanotowano istotne statystycznie obniżenie się ilości ekstrahowanych węglowodorów 3- i 4-pierścieniowych przy jednocześnie zwiększonej ilości 5- i 6-pierścieniowych.



Rys. 48. Zmiany stężenia WWA w glebie zasilonej osadami: G - gleba kontrolna, GP - gleba zasilona osadem przefermentowanym, GW - gleba zasilona osadem wapnowanym (uprzednio przefermentowanym)



Rys. 49. Zmiany stężenia węglowodorów kancerogennych i B(a)P w glebie zasilonej osadami: G - gleba kontrolna, GP - gleba zasilona osadem przefermentowanym, GW - gleba zasilona osadem wapnowanym (uprzednio przefermentowanym)

Zróznicowany przebieg zmian stężeń węglowodorów związany był z rodzajem osadu wprowadzonego do gleby oraz z właściwościami węglowodorów. Osady przefermentowane charakteryzują się wyższą zawartością substancji organicznych w porównaniu z osadem wapnowanym. Podczas przechowywania osadów zachodzi humifikacja materii organicznej oraz przemiany WWA: biologiczne i bez udziału mikroorganizmów. W przypadku tych próbek należy wykluczyć ubytek WWA spowodowany wymywaniem i fotoutlenianiem. Pozostałe przemiany, jakim ulegają WWA, z jednej strony prowadzą do destrukcji analizowanych związków, a z drugiej do okresowego ich powstawania. Na skutek reakcji podstawiania lub/i przyłączania powstają pochodne, których nie oznaczano. Następuje rozkład materii organicznej, podczas którego możliwe jest pozyskiwanie zwiększonej ilości WWA, tych które uprzednio były zasorbowane.

10. PODSUMOWANIE

Oznaczanie ilościowe WWA

W ramach badań opracowano sposób przygotowania próbek ścieków, osadów i cieczy nadosadowych do oznaczania ilościowego WWA. Przyjęto, że podstawowym procesem wydzielania matrycy organicznej z badanych materiałów będzie ekstrakcja w układzie odpowiednio: ciecz-ciecz lub ciecz-ciało stałe. Kolejnym etapem przygotowania próbek było wyodrębnienie WWA z fazy organicznej poprzez ekstrakcję do fazy stałej (SPE), a następnie chromatograficzny rozdział składników oraz ich identyfikacja i oznaczenie ilościowe. Analizy wykonywano metodą kapilarną chromatografii gazowej z detektorem masowym (GC-MS).

Przeprowadzono ekstrakcję z zastosowaniem takich rozpuszczalników, jak cykloheksan, dichlorometan, metanol i ich mieszanin. Ustalono sposób ekstrakcji w zależności od rodzaju próbek (osady - ultradźwięki, ścieki i cieczy nadosadowe - wytrząsanie) oraz wyznaczono optymalny czas trwania tych procesów. Sprawdzono efektywność wydzielania WWA przy zastosowaniu ekstrakcji do fazy stałej (SPE) z zastosowaniem kolumnienek PAH soil oraz oczyszczaniu ekstraktów na żelu krzemionkowym w warunkach próżniowych. W celu weryfikacji przyjętej metodyki oznaczania tych związków wyznaczono stopień odzysku poszczególnych WWA, wprowadzając wzorcową mieszaninę bezpośrednio do ścieków, osadów i cieczy nadosadowych przed ekstrakcją rozpuszczalnikami. Wykorzystano wzorcową mieszaninę MIX 16 węglowodorów, rozpuszczonych w benzenie i dichlorometanie (1:1). Następnie przygotowano próbki do oznaczenia ilościowego poszczególnych WWA. Stopień odzysku wyznaczono dla ścieków surowych i oczyszczonych oraz osadów surowych, przefermentowanych oraz odwodnionych uprzednio stabilizowanych biochemicznie. Równolegle prowadzono badania z wykorzystaniem cieczy nadosadowych z nad ww. osadów oraz odcieków otrzymanych podczas odwadniania. W celu oceny możliwości stosowania proponowanego sposobu przygotowania materiałów do ilościowego oznaczania WWA wyznaczono odzysk tych związków z osadu certyfikowanego.

Stopień odzysku poszczególnych węglowodorów dodawanych w mieszaninie standardowej WWA z uwzględnieniem zawartości początkowej dla ścieków wahał się w granicach od 48 do 108% (średnio 90%). Spośród badanych węglowodo-

rów dla naftalenu otrzymywano zawsze najniższe wartości, co wynika z wysokiej prężności par tego związku i stosunkowo wysokich strat związanych z ulatnianiem. Stwierdzono, że opracowana metodyka przygotowania próbek ścieków jest odpowiednia do oznaczania ilościowego WWA, gdyż średni stopień odzysku tych związków był wysoki i wynosił 93%. W przypadku badanych osadów najwyższy procentowy stopień odzysku uzyskano dla osadów ustabilizowanych i dla węglowodorów o większej liczbie pierścieni. Średnie stopnie odzysku (z wyłączeniem naftalenu jako najbardziej lotnego) wynosiły 89 i 94% odpowiednio dla osadu surowego i pozostałych (przefermentowanego, odwodnionego).

Stopień odzysku WWA był ściśle związany z charakterystyką fizyczno-chemiczną osadów oraz stopniem zmineralizowania substratu organicznego. Uzyskane wielkości mieściły się w zakresie podawanym w literaturze. W przypadku materiałów zanieczyszczonych zwłaszcza zawiesiną organiczną (ścieki petrochemiczne, osady ściekowe), kiedy mieszaninę wzorcową dodawano bezpośrednio do próbki przed wprowadzeniem rozpuszczalników i ekstrakcją, stopień odzysku wahał się w granicach od 20 do 120%.

Wyniki przeprowadzonych badań posłużyły do oznaczania ilościowego WWA w ściekach, osadach i cieczach nadosadowych.

Badania zmian ilościowych WWA w ściekach i osadach

Badania wpływu sedymentacji zawiesin mineralnych na stopień usunięcia WWA wykazały, że WWA mogą ulegać sorpcji na tych cząstkach nawet przy bardzo krótkim czasie zatrzymania ścieków. Dotyczyło to jednak głównie wysoko-cząsteczkowych WWA. Sedymentacja wstępna zawiesin organicznych (w osadnikach wstępnych) pozwoliła na usunięcie WWA ze ścieków w 27-38% i była skuteczniejsza niż sedymentacja zawiesin mineralnych. Jednocześnie prowadzone badania osadów wydzielonych ze ścieków potwierdziły kumulację WWA na cząstkach stałych. W procesie sedymentacji niezależnie od szybkości przepływu ścieków, rodzaju urządzenia (piaskownik, osadnik) czy jego roli w układzie oczyszczania (osadnik wstępny, wtórny) odnotowano spadki stężeń WWA nie większe jednak niż 50%. Było to głównie efektem zachodzących przemian abiotycznych: utleniania i ulatniania oraz sorpcji. Ze względu na to, że przy jednoczesnym usuwaniu WWA ze ścieków odnotowywano zwiększoną ilość tych związków w osadach, najistotniejsza wydaje się być sorpcja. Jednak sorpcji nie można zaliczyć do procesów rozkładu WWA, gdyż podczas tego procesu następuje jedynie silne związanie tych związków na cząstkach stałych, co uniemożliwia wyekstrahowanie węglowodorów i dotyczy głównie związków o wysokiej wartości współczynnika podziału oktanol/woda. Badania wpływu procesów biologicznych, obejmujących utlenianie związków węgla, denitryfikacji i nityfikacji na zawartość WWA w ściekach wykazały, że badane związki oprócz sorpcji na kłaczkach osadu czynnego mogą także ulegać desorpcji do środowiska wodnego. Potwierdziły to wysokie stężenia WWA w osadzie czynnym oraz jednocześnie zwiększona ich zawartość w ściekach pozbawionych osadu. Desorpcję ułatwiała obecność w ściekach innych zanieczyszczeń organicznych, np. substancji powierzchniowo czyn-

nych, które wpływają korzystnie na rozpuszczalność WWA. Desorpcja dotyczyła głównie związków 3-pierścieniowych (acenaften, fenantren i antracen) i niektórych 4-pierścieniowych.

W osadach surowych pobranych z osadnika wstępnego stężenie WWA było ponad 4-krotnie wyższe niż w osadach mineralnych. Ładunek WWA w osadach wprowadzanych do komór fermentacji z uwzględnieniem cieczy nadosadowych wynosił 58-59 g/d. W osadach przefermentowanych średnie stężenie WWA było ponad 3-krotnie wyższe niż w surowych. Na sumaryczną zawartość WWA miały wpływ głównie zwiększone kilkakrotnie (3- lub 4-krotnie) stężenia 3-pierścieniowych.

Odprowadzany z komór dobowy ładunek badanych poliaromatów przekraczał 68 g/d. Należy dodać, że podczas fermentacji następował około 2-krotny ubytek suchej masy. Ze względu na odniesienie stężenia WWA do jednostki suchej masy należy sądzić, że związki, których stężenie wzrosło ponad krotność ubytku masy, mogły być desorbowane z matrycy. Dotyczyłoby to acenaftenu, antracenu, fluorenu (pobór letni) i benzo(a)antracenu, benzo(a)pirenu (pobór zimowy), których stężenia wzrosły 4-5-krotnie. Najmniejsze stężenie WWA zaobserwowano w osadach odwodnionych pobranych z pras filtracyjnych.

Z bilansu masowego (ścieki-osady) przemieszczania się WWA w oczyszczalni ścieków wynika, że do środowiska odprowadzono wraz ze ściekami oczyszczonymi oraz osadami ściekowymi 27-37% ilości tych związków w odniesieniu do wprowadzanej do oczyszczalni. Dobowy ładunek WWA w ściekach oczyszczonych wynosił średnio od 46 do 70 g/d (17-19% ładunku tych związków wprowadzanego do oczyszczalni). Należy podkreślić, że ładunek związków rakotwórczych pozostawał na poziomie 27,5 g/d niezależnie od pory roku. Ponadto w sezonie letnim zaobserwowano, że ładunek benzo(a)pirenu był w ściekach oczyszczonych na podobnym poziomie jak w surowych (ok. 4 g/d), co świadczy o wysokiej trwałości tego związku. Dobowy ładunek WWA, jaki wraz z osadami mineralnym i ustabilizowanym odprowadzono do środowiska, wahał się w granicach od 41 do 81 g/d. Ilość ta stanowiła około 20% ładunku WWA wprowadzanego wraz ze ściekami do oczyszczalni. Związki rakotwórcze stanowiły 26% sumarycznej ilości 16 WWA, a ich ładunek podobnie jak w ściekach nie zależał od pory roku (11-12 g/d).

Prawodawstwo polskie nie podaje dopuszczalnych stężeń ani wartości dobowego ładunku WWA w ściekach odprowadzanych do odbiorników ani w osadach przyrodniczo wykorzystywanych. Należy jednak zwrócić uwagę na możliwość zanieczyszczenia wód, a następnie osadów dennych tymi związkami. W odniesieniu do osadów ściekowych istnieje niebezpieczeństwo zanieczyszczenia wód i gleby. Opierając się na wynikach przeprowadzonych badań, na przykładzie opróbowanej oczyszczalni, stwierdzono, że rocznie do środowiska może być wprowadzanych ponad 14 kg związków rakotwórczych. Należy podkreślić, że stężenia w osadach pochodzących z innych oczyszczalni mogą być znacznie wyższe, co potwierdzają dane literaturowe [12].

Wyniki badań własnych, zaprezentowane w pracy, mogą być wykorzystane w prognozowaniu zanieczyszczenia środowiska wodnego przez WWA obecne w ściekach oczyszczonych. Duży ładunek WWA w cieczach nadosadowych recyr-

kulowanych do ciągu technologicznego oczyszczania ścieków może wzbogacać ścieki surowe w dodatkowe ilości WWA. Ponadto trzeba zwrócić uwagę na to, że podczas oczyszczania ścieków generowane są osady (zawierające WWA), które wprowadzane są do środowiska i składowane lub przyrodniczo wykorzystywane.

Badania zmian ilościowych WWA w osadach i cieczach nadosadowych podczas procesu fermentacji metanowej

Na podstawie przeprowadzonych badań fermentacji i uzyskanych wyników można stwierdzić, że podczas tego procesu następują zmiany stężeń WWA zarówno w osadach, jak i cieczach nadosadowych. Podczas wstępnej fazy fermentacji zaobserwowano uwalnianie się WWA z matrycy organicznej osadów. Proces ten jednak przebiegał selektywnie w odniesieniu do analizowanych węglowodórów pogrupowanych według ilości pierścieni w cząsteczce. Uwalnianie węglowodórów potwierdziły wyznaczone stężenia tych związków w cieczy nadosadowej i osadzie. Stwierdzono równocześnie kilkakrotnie wyższe stężenia WWA w osadach i w cieczach, w porównaniu z początkowym, podczas wstępnego procesu, tj. fazy hydrolizy łatwo rozkładalnych związków organicznych. Większym stężeniem charakteryzowały się naftalen oraz węglowodory 3- i 4-pierścieniowe. Intensywność uwalniania tych związków była wyższa przy mniejszej ilości łatwo przyswajalnego substratu organicznego, tzn. dla osadów surowego i przefermentowanego zmieszanych w stosunku objętościowym 1:4. Podczas fazy metanowej procesu fermentacji następowało stopniowe obniżanie się stężeń WWA. Możliwe jest zatem, że przy niedoborze łatwo przyswajalnego substratu organicznego niektóre mikroorganizmy hydrolizujące mogą wykorzystywać WWA jako źródło węgla i energii. Uwzględniając zawartość suchej masy osadu, która zmniejsza się podczas procesu, węglowodory, dla których oznaczono stężenia niższe niż krotność ubytku suchej masy, mogły ulec biodegradacji. Natomiast te związki, których stężenie wzrosło z wyższą krotnością niż ubytek suchej masy, mogły uwalniać się z matrycy organicznej. Nie można także wykluczyć ponownego sorbowania się tych mikrozanieczyszczeń na cząstkach osadów ściekowych, a także powstawania pochodnych.

Ze względu na to, że podczas fermentacji metanowej prowadzonej przy okresowym zasilaniu substratem organicznym (zawierającym łatwo rozkładalne związki organiczne) wykazano możliwość desorpcji WWA do cieczy nadosadowej, konieczna okazała się kontrola stężeń tych związków podczas fermentacji w warunkach quasi-ciągłych. Badania, podczas których fermentację prowadzono przy wielokrotnym zasilaniu substratem organicznym, wykazały możliwość okresowo występujących wzrostów stężeń zarówno w osadach, jak i cieczach nadosadowych.

Ze względu na to, że w cieczy nadosadowej stężenia WWA mogą być duże (wyższe niż w ściekach dopływających do oczyszczalni), prowadzenie procesu fermentacji jednostopniowej w warunkach technicznych stwarza niebezpieczeństwo wprowadzenia znacznej ilości WWA do ścieków wraz z zawracanymi cieczami nadosadowymi. Potwierdziły to analizy osadów prowadzone podczas fermentacji metanowej w skali technicznej. Obserwowano wówczas wyższe stężenia WWA w osadach przefermentowanych i cieczach nadosadowych znad osadu prze-

fermentowanego w porównaniu z osadami surowymi. Dlatego zawracanie cieczy nadosadowych na początek układu technologicznego oczyszczalni może wzbogacać ścieki surowe w dodatkowe ilości tych mikrozanieczyszczeń.

Zmiany ilościowe WWA w osadach podczas odwadniania

Badania zmian ilościowych WWA w osadach podczas odwadniania przeprowadzono z wykorzystaniem osadów uprzednio przefermentowanych, a następnie odwirowywanych z dodatkiem polielektrolitu. Badania zmian ilościowych WWA podczas procesu odwadniania osadów wykazały, że kondycjonowanie z zastosowaniem polielektrolitów może przebiegać selektywnie. Podobnie jak niektóre składniki zawiesiny i koloidy, tak i niektóre WWA mogą się sorbować na cząstkach zawieszin, a inne pozostawać jako rozproszone. W osadach ściekowych zarówno przed, jak i po odwadnianiu z dodatkiem polielektrolitu obserwowano podobne udziały związków rozpuszczalnych w wodzie oraz związków, których $\log k_{ow}$ przyjmuje wartości pośrednie. Dodatek Zetagu powodował silne wiązanie tych związków z matrycą, uniemożliwiając ich wyekstrahowanie. Przy wyższej dawce polielektrolitu efekt jego oddziaływania był znaczący tak, że końcowe stężenia WWA były mniejsze.

Jednak osady ustabilizowane biochemicznie i odwodnione nadal zawierały WWA, w tym także węglowodory kancerogenne. Poziom zanieczyszczenia osadów, jaki odnotowano podczas tych badań, nie przekraczał granicznej zawartości limitującej stosowanie w rolnictwie, a proponowanej do wprowadzenia do Dyrektywy Unii Europejskiej. Jednak osady zawierały związki kancerogenne, które należałoby wyróżnić z całej grupy węglowodórów. Ponadto ciecze nadosadowe także zawierały węglowodory rakotwórcze. Wprawdzie ciecze nie są bezpośrednio odprowadzane do środowiska, lecz zawraca się je do obiegu oczyszczania ścieków. Jednak, jak wykazano w badaniach, podczas oczyszczania ścieków nie uzyskano zadowalającego obniżenia stężeń tych związków.

Zmiany ilościowe WWA w osadach podczas wapnowania (higienizacji i stabilizacji chemicznej)

Podczas procesu higienizacji i stabilizacji chemicznej uzyskano obniżenie stężeń badanych WWA w osadach. Najwyższe ubytki dotyczyły naftalenu, którego stężenie końcowe było do 98% niższe niż początkowe. Również stężenia węglowodórów 4- i 5-pierścieniowych uległy obniżeniu, natomiast stężenia związków 3- i 6-pierścieniowych pozostawały bez znaczących zmian, stąd udział ich w sumarycznej ilości był wyższy. Ubytek sumarycznej zawartości WWA nie przekraczał 52%. Niezależnie od dawki tlenu wapnia, udział poszczególnych związków, pogrupowanych według liczby pierścieni w cząsteczce, był niezmienny dla większości badanych WWA. Zaobserwowano, że stopień ubytku stężeń większości węglowodórów nie zależał od ilości wprowadzonego tlenu wapnia.

Wyniki tych badań wskazują, że w warunkach zapewniających daleko posuniętą stabilizację osadów, co można uzyskać przy zastosowaniu wysokiej dawki tlenu wapnia (wysoka temperatura i alkaliczny odczyn), nie uzyskano znaczącego obni-

zenia stężeń węglowodorów rakotwórczych. Ma to szczególne znaczenie przy przyrodniczym wykorzystywaniu osadów, gdyż wykazano, że osady ustabilizowane po wapnowaniu mogą wносить znaczny ładunek WWA do środowiska.

Badania wymywania WWA z osadów ściekowych

Badania prowadzono z wykorzystaniem osadów ustabilizowanych biochemicznie i odwodnionych, które w praktyce kierowane są na składowisko. WWA wymywano w warunkach statycznych i dynamicznych. Warunki przepływowe pozwalały na odtworzenie warunków rzeczywistych panujących w środowisku, kiedy to osady składowane narażone są na działanie opadów atmosferycznych.

Badania ługowania WWA wykazały, że wszystkie analizowane związki ulegały wymywaniu z osadów, mimo iż uważane są za słabo rozpuszczalne w wodzie. Najwyższe stężenia WWA oraz największe ilości w odniesieniu do masy przemyszanych osadów otrzymano podczas ługowania WWA z osadu o wysokości warstwy wynoszącej 0,3 m (najniższej spośród badanych). Naftalen i węglowodory 3- i 4-pierścieniowe oraz benzo(k)fluoranten wymywały się bardzo podobnie i niezależnie od wysokości warstwy osadu. Stopień ich wylugowania z jednostkowej masy osadu wahał się w granicach od 0,11 do 2,16% zawartości początkowej. Najwyższy stopień wymywania sięgający 17% zawartości początkowej odnotowano dla benzo(g,h,i)peryleny, węglowodoru, którego rozpuszczalność jest najniższa w porównaniu z innymi węglowodorami (0,26 µg/l). Do węglowodorów uwalnianych najłatwiej należały także: indeno(1,2,3,c,d)piren oraz benzo(k)fluoranten, mimo że ich rozpuszczalność w wodzie jest mała. Do najslabiej wymywanych zaliczyć należy fluoren, fenantren oraz acenaftylen. Z jednostkowej masy osadu w najwyższym stopniu wymywane były węglowodory 5- i 6-pierścieniowe z wyjątkiem benzo(b)fluorantenu.

Mimo stosunkowo wysokiego stopnia wymycia węglowodory wielkocząsteczkowe były na tyle stabilne, że ich ilość wylugowana i pozostała w osadach przemysłowych bilansowała się z zawartością początkową. Oznacza to, że podczas infiltracji wody nie były podatne na przemiany. Należy dodać, że wymywanie poszczególnych węglowodorów w tym eksperymencie przebiegało przez cały okres badań, lecz nieregularnie. Jedne węglowodory przenikały do infiltrującej wody w początkowym okresie doświadczenia, inne dopiero po pewnym czasie zraszania wodą. Intensywność wymywania zależała od wysokości warstwy osadu (a tym samym od ilości wody) oraz rodzaju węglowodoru. Uwzględniając stężenia otrzymane w wyciekach (badania dynamiczne), można stwierdzić, że składowanie osadów w warunkach środowiskowych stwarza zagrożenie zanieczyszczenia wód, głównie kancerogenami. Stopniowe uwalnianie wynikało z powolnej desorpcji tych związków. Należy dodać, że $\log K_{ow}$, świadczący o dominującej formie (związanej z zawiesiną) ich występowania jest wysoki dla większości z nich. Mimo że ulegają sorpcji, wykazano, że mogą one również być wymywane z osadów. Można to wytłumaczyć tym, że prócz WWA w osadach kumulowane są także związki zwiększające rozpuszczalność WWA, jak na przykład liniowe alkilobenzosulfoniany (LAS). Podczas składowania w środowisku naturalnym, pod wpływem deszczu,

kiedy dochodzi do wymywania tych substancji, następuje wymywanie także węglowodorów, które w tych warunkach są wynoszone za pomocą cząsteczek substancji powierzchniowo czynnych do fazy wodnej. Wymywanie może być tak intensywne, że stężenia WWA mogą być wyższe niż ich teoretyczna rozpuszczalność w wodzie destylowanej (tab. 1).

Ze względu na wysokie stężenia WWA w osadach przemitych (po 2 miesiącach ługowania) uważa się, że zagrożenie przenikania WWA ze składowanych osadów do gleb i wód gruntowych może być długotrwałe, a zważywszy, że osady mogą być wykorzystywane przyrodniczo, także i wielkoobszarowe.

Dynamika zmian ilościowych WWA w osadach deponowanych w warunkach tlenowych

Badania prowadzono z wykorzystaniem osadów ustabilizowanych biochemicznie i odwodnionych, które w praktyce kierowane są na składowisko. Podczas kondycjonowania osadów przy nieograniczonym dostępie tlenu odnotowano stopniowe obniżanie się stężenia WWA, lecz proces przebiegał z różną intensywnością. Dla poszczególnych badanych związków dynamika zmian stężeń miała zróżnicowany przebieg. Obserwowano wahania stężenia naftalenu i węglowodorów 3- oraz 4-pierścieniowych. Świadczy to o tym, że węglowodory o wysokiej prężności par mogą zarówno ulatniać się, jak i powstawać podczas rozpadu złożonych połączeń organicznych. Związki 5- i 6-pierścieniowe występowały w niższych stężeniach, co świadczy o narastającej wraz z czasem sorpcji tych związków na cząstkach stałych. W końcowej fazie badań intensywność obniżania stężenia WWA, zwłaszcza węglowodorów kancerogennych, znacząco malała.

Uważa się, że osady deponowane w środowisku, zarówno w warunkach narażenia ich na działanie opadów atmosferycznych, jak i podczas przechowywania bez możliwości penetracji wody, stwarzają zagrożenie zanieczyszczenia środowiska przez WWA.

Badania wymywania WWA z gleby zasilonej osadami ściekowymi

Badania wymywania WWA z gleby zasilonej osadami przeprowadzono z wykorzystaniem gleby z terenu rolniczego o niskiej zawartości WWA oraz osadów przefermentowanych i przefermentowanych dodatkowo wapnowanych. Badania wymywania prowadzono metodą statyczną, sporządzając wyciągi wodne dwukrotnie: po zmieszaniu osadów z glebą oraz po 4 tygodniach przechowywania gleb z osadami. Osady wprowadzone do gleby, zwłaszcza przefermentowane, wzbogacały ją w WWA. Również w ekstraktach wodnych z gleby zasilonej osadami oznaczano od 4- do 6-krotnie wyższe stężenia WWA niż w wyciągach z gleby kontrolnej. Dodatek osadów do gleby wpłynął znacząco na wymywanie WWA zarówno bezpośrednio po wprowadzeniu osadów, jak i po 4 tygodniach przechowywania gleb. Po 4 tygodniach stężenie w wyciągach z gleby zasilonej osadami było około 2- lub 3-krotnie wyższe od stężenia tych związków w wyciągu z gleby kontrolnej. Stopień wymycia WWA z gleby kontrolnej wynosił 18% zawartości początkowej, a z gleby zasilonej osadami - od 55 do 71%. Ilość wymytych związków kancero-

gennych z gleby kontrolnej stanowiła 68% zawartości początkowej, natomiast z gleby zasilonej osadami - od 63 do 104%. Zatem można stwierdzić, że wprowadzanie osadów do gleby hamowało procesy rozkładu tych związków w glebie. Należy zwrócić uwagę na fakt, że węglowodory, które charakteryzują się niską prężnością par (mniejszą od 10^{-7} Pa), mimo wzrostu temperatury (do 70°C) podczas wapnowania, pozostawały w osadzie.

Podczas wymywania WWA z mieszaniny gleby wymieszanej z osadem przefermentowanym i dodatkowo wapnowanym, po 4 tygodniach przechowywania, zaobserwowano wyższe stężenia węglowodorów 5- i 6-pierścieniowych niż w ekstraktach z gleby zasilonej osadem przefermentowanym. Można zatem sądzić, że podczas wapnowania dochodziło do rozerwania wiązań pomiędzy matrycą a WWA, co znacznie ułatwiło ich wylugowanie. Pozostałe węglowodory (naftalen, 3- i 4-pierścieniowe) występowały w ekstraktach z gleby zasilonej osadem przefermentowanym w większych stężeniach niż w wyciągu z gleby wymieszanej z osadami wapnowanymi. Uważa się, że wykorzystanie osadów w rolnictwie stanowi zagrożenie zanieczyszczenia wód WWA, w tym także związkami kancerogennymi (zwłaszcza benzo(g,h,i)perylenem i dibenzo(a,h)antracenenem).

Badania zmian ilościowych WWA w glebie zasilonej osadami ściekowymi

Badania zmian WWA w glebie zasilonej osadami ściekowymi wykazały, że podczas przechowywania gleb (bez penetracji wody) następowało stopniowe obniżanie się stężeń WWA. Po 4 tygodniach inkubacji zmiany WWA były istotne statystycznie w glebie kontrolnej i glebie zasilonej osadem przefermentowanym. W glebie z dodatkiem osadu wapnowanego stężenie WWA utrzymywało się na tym samym poziomie, co świadczy o wysokiej trwałości tych związków. Jednak dotyczy to tylko węglowodorów o niskiej lotności, natomiast pozostałe ulatniały się. Należy jednak mieć na uwadze, że w środowisku naturalnym po przedostaniu się do atmosfery są adsorbowane na zawieszonych cząstkach stałych i po pewnym czasie wracają do środowiska glebowo-wodnego.

Teoretyczne przesłanki wskazują na to, że w warunkach tlenowych drobnoustroje mogą wykorzystywać WWA. Jednak wyniki badań laboratoryjnych, jakie prowadzi się przy zastosowaniu czystych matryc (np. woda destylowana), do których wprowadzane są wyizolowane kultury bakterii i pojedyncze węglowodory, nie znajdują odzwierciedlenia w warunkach środowiska. Ścieki i osady ściekowe stanowią materiał heterogeny o złożonej budowie matrycy organicznej. WWA są w takich warunkach trudniej dostępne dla mikroorganizmów niż związki łatwo rozkładalne. Wysokie powinowactwo tych związków do cząstek stałych prowadzi do kumulacji WWA w osadach. Z kolei osady wykorzystywane rolniczo powodują wzbogacanie gleby w dodatkową ilość WWA. Na uwagę zasługuje fakt, że spośród węglowodorów aromatycznych zidentyfikowanych w środowisku analizuje się tylko część tych związków (podczas tych badań analizowano 16 węglowodorów). Degradacja złożonych struktur (np. odłączanie podstawników, degradacja prowadząca do zmniejszania liczby pierścieni) przebiega w środowisku w sposób ciągły, co wiąże się z okresowym powstawaniem związków, które były analizowane podczas badań.

11. WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań, w warunkach przyjętych dla poszczególnych doświadczeń oraz otrzymanych wyników, można sformułować następujące wnioski:

1. Ścieki i osady zawierające WWA w warunkach naturalnych stanowią zagrożenie dla czystości wód i gleby, gdyż wykazano, że ścieki oczyszczone oraz osady ściekowe wносиły znaczny ładunek WWA, w tym związków kancerogennych.
2. Podczas procesów oczyszczania ścieków i przeróbki osadów odnotowano istotne zmiany ilościowe WWA. Badane węglowodory obciążały ścieki, osady ściekowe i ciecze nadosadowe.
3. Wykazano, że ciecze nadosadowe mogą charakteryzować się dużymi stężeniami WWA (większymi niż w ściekach surowych) i recyrkulowane do strumienia ścieków surowych mogą wzbogacać je w WWA.
4. Przy bilansowaniu WWA w oczyszczalni ścieków i podczas badań nad przemianami w osadach podczas procesów przeróbki konieczne jest oznaczanie WWA zarówno w osadach (w odniesieniu do suchej masy), jak i cieczach nadosadowych.
5. Podczas przeróbki osadów najwyższe straty odnotowano dla naftalenu jako związku najbardziej lotnego.
6. Badania dynamiki zmian ilościowych WWA w osadach w trakcie procesu fermentacji metanowej wykazały, że węglowodory 3-pierścieniowe i naftalen ekstrahowane były z osadów w stężeniach większych niż początkowe. Oznacza to, że możliwa była desorpcja lub/i ich powstawanie jako produktu rozpadu złożonych polimerów w tym procesie.
7. Wykazano, że podczas odwadniania osadów wprowadzenie polielektrolitu wpływało na wiązanie WWA w fazie stałej.
8. Podczas wapnowania osadów zanotowano znaczący ubytek naftalenu, a dla pozostałych węglowodorów ubytek stężeń nie zależał od dawki tlenku wapnia.
9. WWA, znajdujące się w osadach, ulegały wymywaniu, przy czym poszczególne węglowodory lęgowane były z różną intensywnością.

10. Osady ściekowe przefermentowane, a także osady wapnowane (stabilizowane chemicznie i higienizowane) wprowadzane do środowiska stanowiły zagrożenie zanieczyszczenia wód i gleby WWA, w tym związkami kancerogennymi.
11. Wymywanie WWA z gleby zasilonej osadami zależało od rodzaju wprowadzonego osadu. Na intensywność ługowania węglowodorów miał wpływ rodzaj matrycy, z którą były związane.
12. Wprowadzenie osadu wapnowanego do gleby miało niekorzystny wpływ na intensywność wymywania WWA węglowodorów o niskiej lotności (5- i 6-pierścieniowych), gdyż w ekstraktach z gleby zasilonej tym osadem stężenia były większe od stężenia w ekstrakcie z gleby kontrolnej i z gleby nawożonej osadem przefermentowanym.
13. Wyniki badań prowadzonych w warunkach laboratoryjnych (na wyizolowanych kulturach bakterii i pojedynczych węglowodorach) nie odzwierciedlają procesów zachodzących w środowisku.
14. Ze względu na to, że wraz ze ściekami oczyszczonymi może być wprowadzany do środowiska znaczny ładunek WWA, w tym także związków rakotwórczych, należy wprowadzić obowiązek kontroli ich zawartości i określić dopuszczalne stężenie w ściekach odprowadzanych do odbiornika (albo dopuszczalny ładunek w jednostce czasu).
15. Ze względu na obecność WWA w osadach biochemicznie ustabilizowanych, wapnowanych oraz odwodnionych konieczne jest określenie dopuszczalnych zawartości WWA w osadach przeznaczonych do przyrodniczego wykorzystania, zwłaszcza w celu nawożenia gleb ze szczególnym uwzględnieniem związków kancerogennych.
16. Opracowany sposób przygotowania próbek ścieków oraz osadów i cieczy nadosadowych powinien posłużyć do opracowania znormalizowanej metody oznaczania WWA.

LITERATURA

- [1] Adamczewska M., Siepak J., Zastosowanie technik chromatograficznych do oznaczania WWA w glebach. Materiały Konferencyjne. Politechnika Śląska, Gliwice 2000.
- [2] Agterén M.H., Keuning S., Janssen D., Handbook on Biodegradation and Biological Treatment of Hazardous Organic Compounds, Kluwer Academic Publishers, 1998.
- [3] Anielak A.M., Chemiczne i fizykochemiczne oczyszczanie ścieków, WN PWN, Warszawa 2000.
- [4] Annokke G.J., Brouwer H.J., Leer E., Eikelboom D., Possible causes of differences in biodegradation rates of mineral oils and polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments. (w:) Remediation and isolation techniques for soils and sediments, J.T.C. Grotenhuis, M.J. Lexmond, H. Rogaar, A.H. van den Heuvel-Pieper (eds.) 1996, 5, 43-53.
- [5] Armenta-Arteaga G., Elizalde-Gonzales M., Contamination by PAHs, PCBs, PCPs and heavy metals in the Mecacoan Lake estuarine water and sediments after oil spilling, J. Soils and Sediments 2000, 3, 1, 35-40.
- [6] Barajas-Aceves M., Vera-Aguilar E., Bernal M.P., Carbon and nitrogen mineralization in soil amended with phenanthrene, anthracene and irradiated sewage sludge, Bioresource Technol. 2002, 85, 217-223.
- [7] Baran S., Bielińska E.J., Oleszczuk P., Baranowska E., Aktywność dehydrogenaz jako wskaźnik zmian zawartości WWA w glebie użyźnionej osadem ściekowym, Arch. Ochr. Środ. 2003, 29, 4, 97-105.
- [8] Baran S., Oleszczuk P., Problemy gospodarki komunalnymi osadami ściekowymi w świetle zawartości w nich WWA, Ochr. Pow. i Probl. Odp. 2004, 5, 173-180.
- [9] Baran S., Oleszczuk P., Zawartość biodegradowalnych węglowodorów aromatycznych w glebie lekkiej użyźnionej osadem ściekowym, Arch. Ochr. Środ. 2003, 29, 3, 77-88.
- [10] Barcelo D., Oubina A., Salau J.S., Perez S., Determination of PAHs in river water samples by ELISA, Anal. Chim. Acta 1998, 376, 49-53.
- [11] Bartulewicz E., Bartulewicz J., Gawłowski J., Oznaczanie WWA w wodzie i ściekach. Mat. Konf. Problemy analityczne oznaczania substancji rakotwórczych w wodach. PZH, Warszawa 1997, 95-109.
- [12] Bernacka J., Pawłowska L., Krobski A., Zmiany składu osadów z komunalnych oczyszczalni ścieków w latach 1998-2002, Ministerstwo Środowiska, Instytut Ochrony Środowiska, Warszawa 2002.
- [13] Berthold F., Barban G., Chaspoul F., Gallice P., Simultaneous GC/MS analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons and their nitrated derivatives, FECS Conference on Chemistry and Environment, Bordeaux 2004.
- [14] Bień J., Osady ściekowe. Teoria i praktyka, Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2002.
- [15] Bień J.B., Matysiak B., Wystalska K., Stabilizacja i odwadnianie osadów ściekowych, Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 1999.

- [16] Bierkens J., Geukens G., Goyvaerts M.P., Lauwers J., Maes J., Vangenechten C., Weltens R., Ecotoxicity testing on soil pore water from PAH contaminated soils, FECS Conference on Chemistry and Environment, Bordeaux 2004.
- [17] Bodzek D., Występowanie i oznaczanie w osadach ściekowych wybranych toksycznych mikro-zanieczyszczeń organicznych. Konferencje 10. Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 1996, 50-57.
- [18] Bodzek D., Tyrpień K., Warzecha L., Identification of oxygen derivatives of PAH in airborne particulate matter of Upper Silesia, Intern. J. Environ. Anal. Chem. 1993, 52.
- [19] Bojanowska L., Gliwicz T., Wyniki geochemicznych badań osadów wodnych Polski w latach 2000-2002. Inspekcja Ochrony Środowiska, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa 2003.
- [20] Bonten L., Grothenhuis T., Rulkens W., Enhancement of PAH biodegradation in soil by physico-chemical pretreatment. Chemosphere 1999, 38, 15.
- [21] Bossert I.D., Bartha R., Structure-biodegradability relationships of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 1996, 37, 490-495.
- [22] Brown G.S., Barton J.J., Thomson B.M., Permanganate oxidation of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons. Waste Manag. 2003, 23, 737-740.
- [23] Cerniglia C.E., Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons, Biodegradation 1992, 3, 351-368.
- [24] Chang B.V., Shiung L.C., Yuan S.Y., Anaerobic biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbon in soil. Chemosphere 2002, 48, 717-724.
- [25] Chang B.V., Chang S.W., Yuan S.Y., Anaerobic biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbon in sludge, Adv. Environ. Res. 2003, 7, 623-628.
- [26] Coates J.D., Woodward J., Allen J., Philip P., Lovely D., Anaerobic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons and alkanes in petroleum-contaminated marine harbor sediments. Appl. Environ. Microbiol. 1997, 9, 3589-3593.
- [27] Codina G., Vaquero M.T., Comellas L., Broto-Puig F., Comparison of various extraction and clean-up methods for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludge-amended soils. J. Chromatogr. A 1994, 673.
- [28] Colombo J.C., Cabello M., Arambarn A.M., Biodegradation of aliphatic and aromatic hydrocarbons by natural soil microflora and pure cultures of imperfect and lignolytic fungi. Environ. Pollut. 1996, 94, 3, 355-362.
- [29] Conte P., Zena A., Pilidis G., Piccolo A., Increased retention of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils induced by soil treatment with humic substances. Environ. Pollut. 2001, 112, 27-31.
- [30] Cornelissen G., Van Noort P.C.M., Parsons J., Govers H.A.J., The temperature dependence of slow adsorption and desorption kinetics of organic compounds in sediments. Environ. Sci. Technol. 1997, 31, 2, 454-460.
- [31] Cram D.J., Hammond G.S., Chemia organiczna, WNT, Warszawa 1983.
- [32] Cuypers C., Grotenhuis T., Joziassse J., Rulkens W., Rapid persulfate oxidation predict PAH bioavailability in soils and sediments. Environ. Sci. Technol. 2000, 34, 2057-2063.
- [33] Cvrckova O., Ciganek M., Blatova J., Comparison of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons (NPAHs) photostability in isooctane and dichloromethane, FECS Conference on Chemistry and Environment, Bordeaux 2004.
- [34] Dąbrowski L., Giergielewicz-Możajska H., Nowak A., Rychlicka M., Kupcewicz B., Janicki B., Namieśnik J., Oznaczanie wybranych zanieczyszczeń środowiska w glebie z wykorzystaniem ekstrakcji wspomaganą ultradźwiękami (USB) oraz GC i HPLC, Mat. Konf., Politechnika Śląska, Gliwice 2000.
- [35] Dierkes C., Geiger W.F., Pollution retention capabilities of roadside soils. Wat. Sci. Technol. 1999, 39, 2, 201-208.
- [36] Dojlido J., Chemia wód powierzchniowych, Wyd. Ekonomii i Środowiska, Białystok 1995.
- [37] Doong R.A., Solubilization and mineralization of polycyclic aromatic hydrocarbons by *Pseudomonas putida* in the presence of surfactant. J. Haz. Mater. 2003, 96(1), 15-27.

- [38] Dudziak M., Bodzek M., Luks-Betlej K., Usuwanie WWA z wód z wykorzystaniem procesów membranowych. *Inż. Ochr. Środ.* 2003, 6, 3-4, 299-311.
- [39] Dugay A., Herrenknecht C., Czok M., Guyon F., Pages N., New procedure for selective extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in plants for gas chromatographic-mass spectrometric analysis. *J. Chromatogr. A* 2002, 958, 1-7.
- [40] Dyrektywa Unii Europejskiej 86/278/EEC.
- [41] DzU Nr 116, poz. 503, 1991. Rozporządzenie Ministra Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa z dnia 5 listopada 1991 r. w sprawie klasyfikacji wód oraz warunków, jakim powinny odpowiadać ścieki wprowadzane do wód lub do ziemi.
- [42] DzU Nr 62, poz. 628, 2001. Ustawa o odpadach.
- [43] DzU Nr 134, poz. 1140, 2002. Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie komunalnych osadów ściekowych.
- [44] DzU Nr 165, poz. 1359, 2002. Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie standardów jakości gleby i standardów jakości ziemi.
- [45] DzU Nr 203, poz. 1718, 2002. Rozporządzenie Ministra Zdrowia w sprawie wymagań dotyczących jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi.
- [46] DzU Nr 137, poz. 984, 2006. Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego.
- [47] Eisert R., Levsen K., Solid-phase microextraction coupled to gas chromatography: new method for the analysis of organics in water. *J. Chromatogr. A* 1996, 733, 143-157.
- [48] Enell A., Reichenberg F., Wartvinge P., Ewald G., A column method for determination of leaching of polycyclic aromatic hydrocarbons from aged contaminated soil. *Chemosphere* 2004, 54, 707-715.
- [49] Feilberg A., Nielsen T., Photodegradation of nitro-PAHs in viscous organic media used as models of organic aerosols. *Environ. Sci. Technol.* 2001, 35, 108-113.
- [50] Fuchs V., Loibner A.P., Klinitisch A., Gartner M., Braun R., Bioremediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons. Kluwer Academic Publishers, Contaminated Soil 1995, 1209-1210.
- [51] Fikus-Plonka L., Zielewicz-Madej E., Sposoby i możliwości przyrodniczego zagospodarowania osadów ściekowych, *Mat. II Sympozjum Biotechnologia Środowiskowa*, Politechnika Śląska, Gliwice 1993.
- [52] Galas E., Kwapisz E., Tarabasz-Szymańska L., Antczak T., Oryńska A., Charakterystyka wybranych szczepów bakterii degradujących węglowodory ropy pochodnej. *Biotechnologia* 1997, 1, 63.
- [53] Gazda K., Oznaczanie wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych. (w:) *Fizykochemiczne metody kontroli zanieczyszczenia środowiska*. J. Namieśnik, Z. Jarmugiewicz (red.), WNT, 1998.
- [54] Gorlach E., Mazur T., *Chemia rolna*, WN PWN, Warszawa 2001.
- [55] Gromiec M.J., Kierunki planowanych zmian dyrektywy osadowej w Unii Europejskiej. *Konferencje 42*, Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2001.
- [56] Haddox D.C., Cntright T.J., Evaluation of two bacterial delivery systems for in-situ remediation of PAH contaminated sediments. *J. Soils and Sediments* 2003, 3, 1, 41-48.
- [57] Hallberg R., Trepte B., Bioremediation of PAH polluted soils: column studies. *J. Soils and Sediments* 2003, 3, 1, 21-27.
- [58] Hamzawi N., Kennedy K.J., McLean D.D., Anaerobic digestion of co-mingled municipal solid waste and sewage sludge. *Wat. Sci. Technol.* 1998, 38.
- [59] Harrison R.M., Perry R., Wellings R.A., Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in raw, potable and waste waters. *Wat. Res.* 1985, 9, 331-346.
- [60] Heidrich Z., Nieścier A., Stabilizacja beztlenowa osadów ściekowych. *Monografia nr 759*, Wyd. PZITS, Warszawa 1999.
- [61] Hutchins S.R., Sewell G.W., Kovacs D.A., Smith G.A., Biodegradation of aromatic hydrocarbons by aquifer microorganisms under denitrifying conditions. *Environ. Sci. Technol.* 1991, 25, 68-76.

- [62] Jamróz T., Ledakowicz S., Miller J.S., Sencio B., Toksyczność wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych i produktów ich rozkładu, *Inż. i Aparat. Chem.* 2002, 3, 45-46.
- [63] Janoszka B., Występowanie i oznaczanie WWA i ich pochodnych w wybranych osadach ściekowych. Praca doktorska, Politechnika Śląska, Gliwice 1995.
- [64] Janoszka B., Bodzek D., Bodzek M., Występowanie i oznaczanie WWA i ich pochodnych w wybranych osadach ściekowych, *Arch. Ochr. Środ.* 1997, 1-2.
- [65] Janosz-Rajczyk M., Wiśniowska E., **Włodarczyk-Makula M.**, Preliminary studies under separation method effect on PAHs extraction from digested sewage sludge, *Chem. Anal.* 2001, 46, 633-645.
- [66] Janosz-Rajczyk M., Wiśniowska E., Leaching of organic and inorganic micropollutants from chemically stabilised sewage sludge/OFMSW mixtures, *International Conference of SSC'HE*, Słowacja, 086, 2005, 1-4.
- [67] Janosz-Rajczyk M., Zakrzewska E., **Włodarczyk-Makula M.**, Analiza WWA w osadach ściekowych poddanych wstępnej obróbce termicznej przed i po procesie fermentacji metanowej, *Inż. Ochr. Środ.* 1999, 3-4.
- [68] Johnson K., Gnosh S., Feasibility of anaerobic biodegradation of PAHs in dredged river sediments, *Wat. Sci. Technol.* 1998, 7, 38.
- [69] Kalf D., Cromentuijn T., Plassche E.J., Environmental quality objectives for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), *Ecotoxicol. Environ. Safety* 1997, 36, 89-97.
- [70] Kirk P.W., Lester J.N., The rate of polycyclic aromatic hydrocarbons during sewage sludge digestion, *Environ. Technol.* 1990, 12, 13-20.
- [71] Klimiuk E., Lebkowska M., *Biotechnologia w ochronie środowiska*, WN PWN, Warszawa 2003.
- [72] Kluska M., Dynamika sorpcji wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych przez glebę w pobliżu dróg o dużym natężeniu ruchu komunikacyjnego, *Arch. Ochr. Środ.* 2004, 30, 2, 83-93.
- [73] Kluska M., Kroszczyński W., Zawartość niektórych policyklicznych węglowodorów aromatycznych w pobliżu dróg o dużym natężeniu ruchu, *Chem. Inż. Ekol.* 2000, 6, 564-573.
- [74] Koken R.H., Grotenhuis T.C., Rulkens W.H., Solvent extraction of PAH polluted sediment, (w:) *Remediation and isolation techniques for soils and sediments*, J.T.C. Grotenhuis, M.J. Lexmond, H. Rogaar, A.H. van den Heuvel-Pieper (eds.) 1996, 5, 15-23.
- [75] Kolb M., Böhm H.B., Bahadır M., Analytical multimethod for the determination of low volatile pollutants in sediments and sewage sludges, *Fresenius J. Anal. Chem.* 1995, 351, 286-296.
- [76] Komornicki T., Oleksynowa K., Tokaj J., Jakubiec J., *Przewodnik do ćwiczeń z gleboznawstwa i geologii*, Wyd. Akademii Rolniczej, Kraków 1987.
- [77] Kornmüller A., Wiesmann U., Continuous ozonation of polycyclic aromatic hydrocarbons in oil/water-emulsions and biodegradation of oxidation products, *Wat. Sci. Technol.* 1999, 4-5, 107-114.
- [78] Korte N.A., *Guide for the technical evaluation of environmental data*, Technomic Publishing Comp., Lancaster USA 1999.
- [79] Kowalewska G., Konat J., Distribution of polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediment of the Southern Baltic Sea, *Oceanologia* 1997, 39, 83-104.
- [80] Kowalewska G., Toma B., Determination of PAHs in the marine sediments using HPLC with diode-array detector, *Chem. Anal.* 1996, 41, 771-776.
- [81] Kunicki-Goldfinger J.H., *Życie bakterii*, WN PWN, Warszawa 1994.
- [82] Kupryszewski G., *Wstęp do chemii organicznej*, WN PWN, Warszawa 1997.
- [83] La Rocca C., Conti L., Crebelli R., Crochi B., Iacovella N., Rodrigues F., Turrio-Baldassarri L., Domenico A., PAH content and mutagenicity of marine sediments from the Venice Lagoon, *Ecotoxicol. Environ. Safety* 1996, 33, 236-245.
- [84] 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* 2000, 41, 427-435.
- [85] Lepri L., Bubba M.D., Masi F., Udisti R., Cini R., Particle size distribution of organic compounds in aqueous aerosols collected from above sewage aeration tanks, *Aerosol. Sci. Technol.* 2000, 32, 404-420.

- [86] Ligor M., Buszewski B., Oznaczanie ksenobiotyków organicznych w matrycach środowiskowych za pomocą łącznych technik chromatograficznych. Problemy analityczne oznaczania substancji rakotwórczych w wodach, PZH, Warszawa 1997, 142-160.
- [87] Liste H.H., Alexander M., Accumulation of phenanthrene and pyrene in rhizosphere soil, Chemosphere 2000, 40, 11-14.
- [88] Liste H.H., Alexander M., Plant-promoted pyrene degradation in soil, Chemosphere 2000, 40, 7-10.
- [89] Little C., Hepper M.J., El-Sharif M., The sono-degradation of phenanthrene in an aqueous environment, Ultrasonics 2002, 40, 667-674.
- [90] Laskawiec A., Głowacki P., **Włodarczyk-Makula M.**, Sulkowski W., Investigation of changes in the polycyclic aromatic hydrocarbons content on industrial wastes, Acta Chromatogr. 1997, 7, 218-222.
- [91] Laskawiec A., **Włodarczyk-Makula M.**, Sulkowski W., Badania WWA w wybranych odpadach przemysłowych. Mat. Konf. PTChem. Lublin 1995.
- [92] Maila M.P., Cloete T., Germination of *Lepidium sativum* as a method to evaluate polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) removal from contaminated soil, Inter. Biodeter. Biodegrad. 2002, 50, 107-113.
- [93] Malicka M., Biotechnologiczne metody oczyszczania gleb skażonych związkami ropopochodnymi i innymi toksycznymi związkami organicznymi, GWiTS 1994, 2, 40-46.
- [94] Malina G., Biowentylacja (SBV) strefy aeracji zanieczyszczonej substancjami ropopochodnymi, Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 1999.
- [95] Maliszewska-Kordybach B., Trwałość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w glebie, praca habilitacyjna, Instytut Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa, Puławy 1993.
- [96] Maliszewska-Kordybach B., Biodegradacja wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w glebach narażonych uprzednio na wpływ tych związków, Arch. Ochr. Środow. 1991, 2, 139-149.
- [97] Maliszewska-Kordybach B., Smreczak B., Wpływ Zn, Pb i Cd na trwałość WWA w glebie piaszczystej, Mat. V Sympozjum Biotechnologia Środowiskowa, Politechnika Śląska, Gliwice 1997, 53.
- [98] 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, 3, 79-91.
- [99] Maliszewska-Kordybach B., The effect of temperature on the rate of disappearance of polycyclic aromatic hydrocarbons from soils, Environ. Pollut. 1993, 79, 15-20.
- [100] Malachowska-Jutysz A., Miksch K., Przysaś W., Wpływ ryzosfery na stopień usunięcia WWA, węglowodorów ropopochodnych TPH oraz frakcji ciężkich z gleby narażonej na długotrwałe działanie tych związków, Symp. Naukowe, Politechnika Śląska, Wisła 1998, 157-169.
- [101] Manoli E., Samara C., Occurrence and mass balance of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sewage treatment plant, J. Environ. Qual. 1999, 28.
- [102] Manoli E., Samara C., Konstantinou I., Albanis T., Polycyclic aromatic hydrocarbons in the bulk precipitation and surface waters of Northern Greece, Chemosphere 2000, 41, 1845-1855.
- [103] Mao A., Coraluppi E., Manente S., Cella A., Manca D., Bottos D., Cecchin A., Perin G., Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) distribution in Guanabara bay's sediment, FECS Conference on Chemistry and Environment, Bordeaux 2004.
- [104] Martinnens K., Kettunen R.H., Rintala J.A., Occurrence and removal of organic pollutants in sewage and landfill leachates, Sci. Total. Environ. 2003, 301, 1-3, 1-12.
- [105] Matykiewiczova N., Klanova J., Klan P., Photochemical degradation of persistent organic pollutants in natural snow, FECS Conference on Chemistry and Environment, Bordeaux 2004.
- [106] Mc Groddy S.E., Farrington J.W., Gschwend P.M., Comparison of the *in situ* and desorption sediment-water partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls, Environ. Sci. Technol. 1996, 30, 172-177.

- [107] Mc Intyre A.E., Perry R., Lester J.W., Analysis of polynuclear aromatic hydrocarbons in sewage sludge, *Anal. Lett.* 1991, 14, 291-309.
- [108] McNally D.L., Mihelcic J.R., Lueking D.R., Biodegradation of mixtures of polycyclic aromatic hydrocarbons under aerobic and nitrate-reducing conditions, *Chemosphere* 1999, 38, 6, 1313-1321.
- [109] Means J.C., Wood S., Hassett J., Banwart L., Sorption of polynuclear aromatic hydrocarbons by sediments and soils, *Environ. Sci. Technol.* 1990, 14, 1524-1528.
- [110] Miege C., Bouzige M., Nicol S., Dugay J., Pichon V., Hennion M.C., Selective immunoclean-up followed by liquid or gas chromatography for the monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban waste water and sewage sludges used for soil amendment, *J. Chromatogr. A* 1999, 859, 29-39.
- [111] Mihelcic J.R., Luthy D.G., Degradation of PAH compounds under various redox conditions in soil-water systems, *Appl. Environ. Microbiol.* 1998, 54, 1188-1198.
- [112] Morel G., Method development and quality assurance for the analysis of hydrocarbons in environmental samples, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 1996, 63, 269-288.
- [113] Morelli I.S., Vecchioli G.L., Del Panno M.T., Garre M.L., Constanza O.R., Paineira M.T., Assessment of the toxic potential of hydrocarbon containing sludges, *Environ. Pollut.* 1995, 89, 2, 131-135.
- [114] Mostofizadeh Ch., Biological methane production by co-fermentation of organic waste and sewage sludge, *Proceedings of the Intern. Conf. on Chemistry and Environment. ICCPE*, 1998.
- [115] Mrozowska J., Zablocka-Godlewska E., Twarda B., Kozielska M., Zmiany aktywności biologicznej gleby w zmodyfikowanych układach modelowych poddanych działaniu WWA, *Mat. III Sympozjum Biotechnologia Środowiskowa, Politechnika Śląska, Gliwice* 1995, 64.
- [116] Mueller J., Cerniglia C.E., Pritchard P.H., Bioremediation of environments contaminated by polycyclic aromatic hydrocarbons, *Bioremediation. Principles and Application. Biotechnology Research Series 6*, Cambridge University Press 1996.
- [117] Mulder E., Brouwer J.P., Blaakmeer J., Frenay J.W., Immobilisation of PAHs in waste material, *Waste Manag.* 2001, 21, 247-253.
- [118] Namieśnik J., Jamrógiewicz Z., Pilarczyk M., Torres L., Przygotowanie próbek środowiskowych do analizy, *WNT, Warszawa* 2000.
- [119] Napola A., Pizzigallo M.D.R., Spagnuolo M., Ruggiero P., Di Leo P., Mechanochemical approach for removing PAHs from contaminated soils, *EECS Conference on Chemistry and Environment, Bordeaux* 2004.
- [120] Nemceek J., Podlesakova E., Contamination of soils in industrially affected regions of the Czech Republic, *Arch. Ochr. Środ.* 1995, 1, 23-28.
- [121] Nocentini M., Pinelli D., Biodegradation of PAHs in aggregates of a low permeability soil, *Soil and Sediment Contam.* 2001, 10, 2, 211-226.
- [122] Noordkamp E.R., Grotenhuis T.C., Rulkens W.H., Selection of an efficient extraction method for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in contaminated soil and sediment, *Chemosphere* 1997, 35, 9, 1907-1917.
- [123] Northeoot G.L., Jones K., Partitioning, extractability and formation of nonextractable PAH residues in soil. 1. Compound differences in aging and sequestration, *Environ. Sci. Technol.* 2001, 35, 1103-1110.
- [124] Northeoot G.L., Jones K., Partitioning, extractability and formation of nonextractable PAH residues in soil. 2. Effects on compound dissolution behaviour, *Environ. Sci. Technol.* 2001, 35, 1111-1117.
- [125] O'Neil P., *Chemia środowiska*, WN PWN, Warszawa 1997.
- [126] Oleszczuk P., Baran S., Zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w roślinach uprawianych na glebach użyźnionych zróżnicowanymi dawkami osadów ściekowych, *Arch. Ochr. Środ.* 2004, 30, 3, 35-50.
- [127] Oleszkiewicz J., *Gospodarka osadami ściekowymi*, Wyd. Lem. Kraków 1998.

- [128] Oprządek K., Syrocka K., Kluska M., Kroszczyński W., Zalewski W., Assessment of pollution by heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons of surface water in Kampinos National Park. Arch. Ochr. Środ. 2004, 30, 3, 27-34.
- [129] Pazdro K., Persistent organic pollutants in sediment from the Gulf of Gdańsk. Rocznik Ochr. Środ. 2004, IV, 63-76.
- [130] Perez S., Guillamon M., Barcelo D., Quantitative analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludge from wastewater treatment plants. J. Chromatogr. 2001, 938, 57-65.
- [131] Perez S., La Farre M., Garcia M.J., Barcelo D., Occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludge and their contribution to its toxicity in the ToxAlert 100 bioassay. Chemosphere 2001, 45, 705-712.
- [132] PN-87/C-04544/01 Badania zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w wodzie.
- [133] PN-Z-15009. 1997 Odpady stałe. Przygotowanie wyciągu wodnego.
- [134] Poeton T.S., Stensel H.D., Strand S.E., Biodegradation of polyaromatic hydrocarbons by marine bacteria: effect of solid phase on degradation kinetics, Wat. Res. 1999, 33, 3, 868-880.
- [135] Postulka K., Turek J., Mrozowska J., Szeja W., Biodegradacja węglowodorów przy użyciu natywnych mikroorganizmów. Mat. III Sympozjum Biotechnologia Środowiskowa, Politechnika Śląska, Gliwice 1995, 28.
- [136] Pothuluri J.V., Cerniglia C.E., Current aspects on polycyclic aromatic hydrocarbons biodegradation processes. Technomic Publishing, Lancaster 1993, 7.
- [137] Praca zbiorowa, Ocena stanu ekologicznego rolniczej przestrzeni produkcyjnej województwa częstochowskiego, Instytut Uprawy, Nawożenia i Gleboznawstwa, Puławy - Częstochowa 1995, praca niepublikowana.
- [138] Praca zbiorowa, Podstawy oceny chemicznego zanieczyszczenia gleb, Bibl. Monitoringu Środowiska, Warszawa 1995.
- [139] Praca zbiorowa, Poradnik eksploatatora oczyszczalni ścieków, Wyd. PZiTS Oddział Poznań, Poznań 1997.
- [140] Przyboś E., Komala Z., Luks-Betlej K., Bodzek D., Działanie frakcji wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych wyekstrahowanych z pyłów zebranych na Śląsku na organizmy zwierzęce. Arch. Ochr. Środ. 1990, 3-4, 169-184.
- [141] Reemtsma T., Mehrtens J., Determination of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) leaching from contaminated soil by a column test with *on-line* solid phase extraction, Chemosphere 1997, 35, 11, 2491-2501.
- [142] Reeves W.R., McDonald T.J., Bordelon N.R., George S.E., Donnelly K.C., Impacts of aging on in vivo and in vitro measurements of soil-bound polycyclic aromatic hydrocarbon availability, Environ. Sci. Technol. 2001, 35, 1637-1643.
- [143] Rockne K.J., Strand S.E., Biodegradation of bicyclic and polycyclic aromatic hydrocarbons in anaerobic enrichments, Environ. Sci. Technol. 1998, 32, 291-299.
- [144] Rogers H.R., Sources, behaviour and fate of organic contaminants during sewage treatment and in sewage sludges, Sci. Total Environ. 1996, 185, 3-26.
- [145] Rothermich M., Hayes L.A., Lovley D.R., Anaerobic, sulfate-dependent degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in petroleum-contaminated harbor sediment, Environ. Sci. Technol. 2002, 36, 4811-1817.
- [146] Rzepa J., Śliwiok J., Problemy analityczne w oznaczaniu WWA w próbkach środowiskowych., Chromatografia i inne techniki separacyjne u progu XXI wieku, Mat. Konf. pod red. B. Buszewskiego, Toruń 1999, 254.
- [147] Schantz M., Benner B., Chesler S., Koster B., Hehn K., Stone F., Kelly W.R., Zeisler R., Wise S., Preparation and analysis of a marine sediment reference material for the determination of trace organic constituents, Fresenius J. Anal. Chem. 1990, 338, 501-514.
- [148] Schmaak W., Kuchler T., Kujawa M., Henschel K.P., Sussenbach D., Donau R., Organic contaminants in sewage sludge and their ecotoxicological significance in the agricultural utilization of sewage sludge, Chemosphere 1997, 35, 1-2, 5-11.

- [149] Siepak J., Adamczewska M., Aspekty metodyczne oznaczania WWA w próbkach gleb metodami chromatograficznymi, Mat. Konf., Uniwersytet M. Kopernika, Toruń 1999.
- [150] Sims R.C., Overash M.R., Fate of polynuclear aromatic compounds (PNAs) in soil-plant systems, *Residue Rev.* 1983, 88, 2-57.
- [151] Siuta J., Warunki i sposoby przyrodniczego użytkowania osadów ściekowych, Mat. Sem., Kraków 1998.
- [152] Smith M.J., Lethbridge G., Burns R.G., Bioavailability and biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils, *FEMS. Microbiol. Lett.* 1997, 152, 141-147.
- [153] Smreczak B., Maliszewska-Kordybach B., Gajda A., Wpływ ryzosfery wybranych roślin na rozkład WWA w glebie o zróżnicowanej zawartości substancji organicznej, Mat. V Sympozjum Biotechnologia Środowiskowa, Politechnika Śląska, Gliwice 1997.
- [154] Smreczak B., Maliszewska-Kordybach B., Wstępne badania nad oznaczaniem potencjalnie biodostępnych frakcji wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w glebach zanieczyszczonych tymi związkami, *Arch. Ochr. Środ.* 2003, 29, 4, 41-50.
- [155] Soto L.M., Ledo H., Calderon Y., Marin J., Gallarraga F., Bacterial sulfate production by biodesulfurization of aromatic hydrocarbons, determined by ion chromatography, *J. Chromatogr.* 1998, 824, 45-52.
- [156] Stefess G.C., Breure A.M., Andel J.G., Optimization of biodegradation of organic contaminants in harbour and river sediments using bioreactor systems, (w:) *Remediation and isolation techniques for soils and sediments*, J.T.C. Grotenhuis, M.J. Lexmond, H. Rogaar, A.H. van den Heuvel-Pieper (eds.) 5, 2000, 55-64.
- [157] Stringfellow W., Alvarez-Cohen L., Evaluating the relationship between the sorption of PAHs to bacterial biomass and biodegradation, *Wat. Res.* 1999, 33, 2535-2544.
- [158] Stumm W., Morgan J.J., *Aquatic Chemistry. An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters*, A Wiley-Interscience Publication 2000.
- [159] Sulkowski W., **Włodarczyk-Makula M.**, Popenda A., Change in PAHs concentrations in industrial waste, *Ekologiczyczna chemia* 2000, 3, 211-215.
- [160] Szopa M., Szustakowski M., Wpływ ołowiu na degradację benzo(a)pirenu w obecności katalizatora platynorodowego w kinetycznym zakresie temperatury, *Chem. Inż. Ekol.* 1999, 6, 12, 1225-1234.
- [161] Szymański K., Wpływ składowisk odpadów komunalnych na wody podziemne, Mat. Konf. Kompostowanie i wartości użytkowe kompostu, Puławy-Warszawa 1999, 425-443.
- [162] Szymański K., Siebielska I., Analityczne aspekty oceny jakości zanieczyszczonych wód podziemnych, *Ochr. Środ.* 2000, 76, 1, 15-18.
- [163] Świdarska-Bróż M., *Mikrozanieczyszczenia w środowisku wodnym*, Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1993.
- [164] Świetlik R., Kowalczyk D., Dojlido J.R., Zanieczyszczenie gleb WWA w otoczeniu Elektrociepłowni „Radom”, *Ochr. Środ.* 1998, 2, 21-24.
- [165] Świetlik R., Kowalczyk D., Szatan A., Występowanie wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w pokrywie śnieżnej Tatrzańskiego Parku Narodowego, *Problemy Inżynierii Środowiska*, Politechnika Warszawska, Warszawa 1999, 211-216.
- [166] Traczewska T., Biodegradacja trójpierścieniowych WWA w układzie sorpcja-biodegradacja przez mieszaną kulturę bakterii, Oficyna Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2001, 15-19.
- [167] Traczewska T., Aspekty ekologiczne zanieczyszczenia środowiska wodnego wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi, Oficyna Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2000, 696-700.
- [168] Traczewska T.M., Biotoksyczność produktów mikrobiologicznych przemian antracenu i fenantrenu w wodzie oraz możliwość ich usuwania, Oficyna Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2003.
- [169] Twardowska I., **Włodarczyk-Makula M.**, Occurrence of leaching of polycyclic aromatic hydrocarbons generated at steelworks, *Journal of Public Health, Czechy* 1-3, 1993.

- [170] Weber W., Young T., A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 6. Mechanistic Implications of Desorption under Supercritical Fluid Conditions, *Environ. Sci. Technol.* 1997, 31, 1686-1691.
- [171] Weissenfelds W.D., Klewer H.J., Langhoff J., Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by soil particles: influence on biodegradability and biotoxicity, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 1992, 36, 689-696.
- [172] Wick L.Y., Colangelo T., Harms H., Kinetics of mass transfer-limited bacterial growth on solid PAHs, *Environ. Sci. Technol.* 2001, 35, 354-361.
- [173] Wierzbicki T.L., Techniczno-technologiczne aspekty wykorzystania osadów ściekowych w rolnictwie, Konferencje 42, Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2001.
- [174] Wild S.R., Jones K.C., Biological and abiotic losses of polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) from soils freshly amended with sewage sludge, *Environ. Toxicol. Chem.* 1993, 12, 5-12.
- [175] Wild S.R., Jones K.C., The significance of polynuclear aromatic hydrocarbons applied to agricultural soils in sewage sludges in the U.K. *Was. Manag. Res.* 1994, 12, 49-59.
- [176] Witt G., Trost E., Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment of the Baltic Sea and of the German coastal waters, *Chemosphere* 1999, 38, 7, 1603-1614.
- [177] **Włodarczyk-Makula M.**, Sulkowski W., Laskawiec A., The influence of physical agent on polycyclic aromatic hydrocarbons content in industrial waste, *Int. Sympozjum on Chromatography*, Stuttgart 1996.
- [178] **Włodarczyk-Makula M.**, Contamination of aquatic environment by polycyclic aromatic hydrocarbons leached from industrial waste dumps, *Schadstoffatlas Osteuropa*, Berlin 1993.
- [179] **Włodarczyk-Makula M.**, Janosz-Rajczyk M., Wiśniowska E., Koćwin K., Przemiany WWA w osadach poddanych sztuczemu działaniu promieniowania UV, *Inż. Ochr. Środ.* 1999, 3-4.
- [180] **Włodarczyk-Makula M.**, Janosz-Rajczyk M., Popena A., WWA w odpadach elektrowniarnych przechowywanych w różnych warunkach świetlnych, Konferencje 39, Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2000.
- [181] **Włodarczyk-Makula M.**, Sulkowski W., Popena A., The influence of sewage and sludge treatment processes on polycyclic aromatic hydrocarbons content changes, 30 Intern. Sympozjum Helsinki 2000.
- [182] **Włodarczyk-Makula M.**, Przemiany WWA w środowisku, Sprawozdanie z projektu badawczego KBN 3T09C-033-19, Częstochowa 2002, praca niepublikowana.
- [183] **Włodarczyk-Makula M.**, Popena A., Janosz-Rajczyk M., WWA w osadzie z oczyszczalni przemysłowej, *Arch. Ochr. Środ.* 2002, 3, 89-98.
- [184] **Włodarczyk-Makula M.**, Badania przebiegu wymywania wielopierścieniowych węglowodórów aromatycznych z osadów ściekowych, *Ochr. Środ.* 2003, 2, 43-47.
- [185] **Włodarczyk-Makula M.**, Sulkowski W., Popena A., Robertson L.W., The influence of sewage sludge treatment processes on concentrations of PAH, *Fresenius Environ. Bull.* 2003, 12, 4, 338-342.
- [186] **Włodarczyk-Makula M.**, Wiśniowska E., Janosz-Rajczyk M., Zawartość kancerogennych WWA w wodach nadosadowych, *Chem. Inż. Ekol.* 2003, 10, 5, 467-476.
- [187] **Włodarczyk-Makula M.**, Wiśniowska E., Changes of PAHs content during sewage sludge processing, *Fresenius Environ. Bull.* 2004, 13, 10, 936-940.
- [188] **Włodarczyk-Makula M.**, Bilans WWA w miejskiej oczyszczalni ścieków, *Arch. Ochr. Środ.* 2004, 119-127.
- [189] **Włodarczyk-Makula M.**, Doświadczenia analityczne oznaczania WWA w ściekach, *LAB* 2004, 4, 9-12.
- [190] **Włodarczyk-Makula M.**, Biotic and abiotic changes of PAHs during storage sewage sludge, 32 Int. of Slovak Society of Chemical Engineering SSChE, Słowacja 2005.
- [191] **Włodarczyk-Makula M.**, Fates of PAHs in solid phase and supernatants during anaerobic digestion of sewage sludge, *Int. Conf. on Environmental Science and Technology*, Rodos 2005.
- [192] **Włodarczyk-Makula M.**, Dynamika zmian kancerogennych WWA w osadach z dodatkiem Cu, *LAB* 2005, 3, 6-8.

- [193] **Włodarczyk-Makula M.**, Wpływ dodatkowej ilości cynku na dynamikę zmian stężeń WWA w osadach. Konferencje 56, Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2005. 218-222.
- [194] **Włodarczyk-Makula M.**, Abiotyczne przemiany WWA w osadach przechowywanych w warunkach beztlenowych. Konferencje 56, Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2005. 213-217.
- [195] **Włodarczyk-Makula M.**, Leaching of PAHs from sewage sludge. Int. Conf. on Environmental Science and Technology, Rodos 2005.
- [196] **Włodarczyk-Makula M.**, Wiśniowska E., Janosz-Rajczyk M., Nowak R., Sprawozdanie z projektu badawczego KBN, 4T09D-040-24 Częstochowa 2005. praca niepublikowana.
- [197] **Włodarczyk-Makula M.**, The loads of PAHs in wastewater and sewage sludge of municipal treatment plant. *Polycyclic Aromatic Compounds* 2005. 25, 183-194.
- [198] Wolska L., Rawa-Adkonis M., Namieśnik J., Determining PAHs and PCBs in aqueous samples: finding and evaluating sources of error, *Anal. Bioanal. Chem.* 2005. 6, 1389-1397.
- [199] Wolska L., Miniaturised analytical procedure of determining polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in bottom sediments. *J. Chromatogr. A* 2002, 959, 173-180.
- [200] Young T., Weber W., Distributed reactivity model for sorption by soil and sediments. *Environ. Sci. Technol.* 1997. 31, 1692-1696.
- [201] Zabłocka-Godlewska E., Mrozowska J., Wpływ WWA na aktywność mikrobiologiczną gleby w zmodyfikowanych układach modelowych. *Mat. V Sympozjum Biotechnologia Środowiskowa*, Politechnika Śląska, Gliwice 1997, 61-72.
- [202] Zakrzewska E., Janosz-Rajczyk M., **Włodarczyk-Makula M.**, Zmiany zawartości WWA w osadach ściekowych podczas fermentacji metanowej z dodatkiem niejonowej substancji powierzchniowo czynnej, *Inż. Ochr. Środ.* 2000. 1-2.
- [203] Zakrzewska E., Janosz-Rajczyk M., Zmiany jakościowo-ilościowe WWA w osadach podczas tlenowej stabilizacji, Konferencje 56, Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2005. 181-186.
- [204] Zander M., *Polycyclic aromatic and heteroaromatic hydrocarbons, Anthropogenic Compounds*, Springer-Verlag 1990, 109-13.
- [205] Zbytniewski R., Buszewski B., Sorpcja ksenobiotyków organicznych w glebie, *Chem. Inż. Ekol.* 2000. 7, 12, 1290-1299.
- [206] Zeng Y., Hong P.K.A., Wavrek D.A., Integrated chemical-biological treatment of benzo(a)pyrene. *Environ. Sci. Technol.* 2000, 3, 854-862.
- [207] Zerbe J., *Zanieczyszczenie środowiska wodnego węglowodorami i ich pochodnymi, Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych*, Instytut Ochrony Środowiska, Warszawa 1993. 5.
- [208] Zhang X., Young L.Y., Carboxylation as an initial reaction in the anaerobic metabolism of naphthalene and phenanthrene by sulfidogenic consortia, *Appl. Environ. Microbiol.* 1997. 12.
- [209] Zgierski A., Gondko R., *Obliczenia biochemiczne*, WN PWN, Warszawa 1998.
- [210] Zygmunt B., Kremer E., Rompa M., Konieczka P., Namieśnik J., Zastosowanie materiałów odniesienia w analizie organicznych zanieczyszczeń środowiska. *Chem. Inż. Ekol.* 2003. 10, 7, 655-677.

CHANGES OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN WASTEWATER AND IN SEWAGE SLUDGE DURING TREATMENT AND DIGESTION PROCESSES

Summary

The results of investigation into changes in the concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in wastewater and sewage sludges are presented in this study. Carcinogenic compounds were taken into special consideration. The investigations were carried out using wastewater and sludges originating from a municipal treatment plant. 16 PAHs listed by EPA were analysed among which eight were proved to have carcinogenic properties. Changes in PAH concentrations in wastewater during settling process as well as biochemical oxygenation by activated sludge were analysed. Changes in PAH concentrations in sewage sludge samples were determined in the following digestion processes: methane digestion and dewatering and sludge liming (hygienization and chemical stabilisation). Based on the quantity of wastewater and sludge streams as well as determination of PAH concentrations the balance of the above mentioned compounds in separate units working in wastewater treatment plant was calculated. During investigation into digestion process PAH concentrations in supernatants were also taken into account. Moreover, changes in the concentration of PAHs in sludges under conditions simulating storage or agriculture application were also analysed. The investigation into leaching of PAHs were carried out, as well as into changes in PAH concentrations in sewage sludges stored for 12 weeks with no limits on access to oxygen. The estimation of the influence of sludges (digested and limed) added to soil on the leaching of PAHs and of the changes of hydrocarbons in soil was also made. The results indicate that quite heavy load of PAHs (including carcinogenic hydrocarbons) is directed to the environment together with treated wastewater and sludges. It was proved that PAHs may have been released to a water phase from both sludges and from a soil supplemented with sludges. That indicates the necessity of the control of the concentration of the above mentioned compounds in wastewater and sludges applied in agriculture. Due to the fact that changes of the total concentration of 16 analysed PAHs are often differential from the changes of individual compounds it is necessary to determine permissible concentrations for hydrocarbons groups having similar physical-chemical properties specifying the carcinogenic compounds.

VERÄNDERUNGEN IN DEN POLYZYKLISCHE AROMATISCHE KOHLENWASSERSTOFFE (PAK) BEI ABWASSERREINIGUNG UND SCHLAMMVERARBEITUNG

Zusammenfassung

In vorliegender Arbeit wurden Untersuchungsergebnisse in Bezug auf Veränderungen in polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAKs), unter besonderer Berücksichtigung kanzerogener Verbindungen im Abwasser und Schlamm durchgeführt. Die Untersuchungen wurden an den aus der Kläranlage entnommenen Abwasser- und Schlammproben durchgeführt. Gemäß Environmental Protection Agency-Liste wurden 16 PAKs untersucht, wobei die kanzerogene Wirkung bei 8 Verbindungen festgestellt wurde.

Es wurden Veränderungen der PAKs in Abwasser während der Sedimentationsvorgänge und während der biochemischen Oxydation im Belebtschlammverfahren analysiert. Die Veränderungen der PAKs im Schlamm wurden in verschiedenen Verarbeitungsprozessen, u.a. bei Methanfaulung, Schlamm entwässerung und Schlammkalkung (Desinfektion und chemische Stabilisierung) untersucht. Anhand der Größe der Abwasser- und Schlammströmung sowie der Konzentrationsgröße wurde die Bilanz dieser Verbindungen in den einzelnen Einrichtungen der Kläranlage erstellt. In den Untersuchungen an der Schlammfaulung wurde der PAK-Gehalt im Überschlamm berücksichtigt. Außerdem wurden die PAK-Änderungen in den Bedingungen analysiert, die normalerweise in Schlammspeichern bzw. bei der landwirtschaftlichen Nutzung beobachtet werden. Es wurden Untersuchungen an der PAK-Auswaschung durchgeführt. Es wurden auch PAK-Veränderungen im 12 Wochen gelagerten Schlamm bei unbegrenztem Sauerstoffzutritt beschrieben. Der Einfluss des dem Boden zugesetzten Faul- und Kalkschlammes auf die PAK-Auswaschung und die Veränderungen dieser Verbindungen im Boden wurden abgeschätzt.

Die Untersuchungen haben bewiesen, dass mit dem mechanisch und biologisch gereinigten Schlamm eine große Menge der PAKs, darunter auch kanzerogene Verbindungen, der Umwelt zugeführt werden. Es wurde nachgewiesen, dass die PAKs aus dem Schlamm und dem mit Schlamm gemischten Boden ins Wasser gelangen können. Es ist also dringend notwendig, den Gehalt dieser Verbindungen im Abwasser und Schlamm in Bezug auf die landwirtschaftliche Nutzung genau zu kontrollieren. Weil die Veränderungen des summarischen Gehalts der 16 analysierten PAKs nicht immer mit den Veränderungen in einzelnen Verbindungen übereinstimmend sind, ist es notwendig, die zulässigen Werte für die Kohlenwasserstoffe mit ähnlichen physikochemischen Eigenschaften bei Berücksichtigung der kanzerogenen Verbindungen zu bestimmen.