

STANISŁAW BARAN, PATRYK OLESZCZUK

ZMIANA ZAWARTOŚCI WIELOPIERŚCIENIOWYCH  
WĘGLOWODORÓW AROMATYCZNYCH (WWA)  
W GLEBIE REKULTYWOWANEJ OSADĄ  
ŚCIEKOWĄ I WEŁNĄ MINERALNĄ\*

THE CHANGES OF POLYCYCLIC AROMATIC  
HYDROCARBONS (PAHS) CONTENT IN SOIL RECLAIMED  
BY SEWAGE SLUDGE AND MINERAL WOOL

Instytut Gleboznawstwa i Kształtowania Środowiska, Akademia Rolnicza w Lublinie

*Abstract:* Aim of present study was to determine the effect of application of sewage sludge ( $200 \text{ Mg} \times \text{ha}^{-1}$ ) and mineral wool (200, 400 and  $800 \text{ m}^3 \times \text{ha}^{-1}$ ) into devastated soil on polycyclic aromatic hydrocarbons content. Plot experiment was established on area of sulfur mine. Application of sewage sludge alone and its mixtures with mineral wool contributed to increase of total PAHs content in the range from 40 to 101%. After six months from reclamation beginning a decrease (except for treatment with  $400 \text{ m}^3 \times \text{ha}^{-1}$  mineral wool) of PAH content was observed. The largest PAHs losses were noted in soil with  $200 \text{ m}^3 \times \text{ha}^{-1}$  (50%) of wool addition.

WSTĘP

Postępująca degradacja środowiska glebowego wiąże się z nagromadzeniem ksenobiotyków, ale także z zubożeniem w składniki mineralne i substancję organiczną. Wymaga to szukania nowych i skutecznych rozwiązań zmierzających do poprawy właściwości gleb oraz ich odbudowy na gruntach zdewastowanych. Jak wykazały dotychczasowe badania [Leboda, Oleszczuk 2002], można to realizować przy wykorzystaniu odpowiednich odpadów. Intensywna produkcja ogrodnicza pod osłonami – oprócz produktu oczekiwanego – przyczynia się do powstawania poużytkowego podłoża – wełny mineralnej. Znaczące ilości tego odpadu wskazują na potrzebę podjęcia

\*Praca naukowa finansowana ze środków MNiI w latach 2005–2007 jako projekt badawczy Nr 2 P04G 091 27.

badan zmierzających do powtórnego jego wykorzystania. Zastosowanie osadu ściekowego w połączeniu z wełną mineralną może poprawiać uprawowe właściwości gleby/gruntu. Brak jest jednak informacji, w jakim stopniu wełna, w tym wspólnie z osadem ściekowym może wpływać na koncentrację wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA). Dotychczasowe badania [Baran, Oleszczuk 2003] wskazują, że osady ściekowe mogą zawierać znaczne ilości tego typu związków.

Celem badań było określenie wpływu wełny mineralnej na zmianę w rewitalizowanym, zdewastowanym gruncie zawartości WWA wprowadzonych wraz z osadami.

## MATERIAŁY I METODY BADAŃ

Eksperyment realizowano w formie doświadczenia poletkowego na zdewastowanym gruncie w obszarze wpływu byłej otworowej Kopalni Siarki „Jeziórko”. Do poprawy właściwości gruntu wykorzystano wapno poflotacyjne oraz w różnych dawkach wełnę mineralną, na tle melioracyjnej dawki ( $200 \text{ Mg} \times \text{ha}^{-1}$ ) komunalnego osadu ściekowego. Różne warianty doświadczenia realizowano na 5 poletkach (w jednym powtórzeniu), każde o powierzchni  $0,05 \text{ ha}$ . Schemat doświadczenia był następujący: kontrola (grunt zdegradowany, niereaktywowany, CS), grunt rekultywowany osadem ściekowym (SS), grunt rekultywowany osadem ściekowym i wełną mineralną w dawkach 200 (SSW200), 400 (SSW400) i  $800 \text{ m}^3 \times \text{ha}^{-1}$  (SSW800). Próbkę do badań pobierano z warstwy gleby o miąższości 0–20 cm bezpośrednio po założeniu doświadczenia (04.2004) oraz po sześciu miesiącach (10.2004). Zawartość WWA oznaczano metodą HPLC-UV [Oleszczuk, Baran 2003a]. Szybkość rozkładu poszczególnych WWA określono na podstawie równania kinetycznego pseudopierwszego rzędu [Oleszczuk, Baran 2003b]. W tabeli 1 przedstawiono podstawowe właściwości chemiczne gruntu i osadu ściekowego zastosowanego w doświadczeniu.

## WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

### Zawartość WWA w gruncie przed i po rewitalizacji

Zawartość sumy WWA w gruncie bezglebowym kształtowała się na bardzo niskim poziomie ( $37,5 \text{ mg} \times \text{kg}^{-1}$ ), przy czym nie stwierdzono obecności naftalenu, acenaftylenu i acenaftenu. Dominujący udział wśród oznaczanych WWA miał benzo[a]antracen (25%). Wysokim udziałem charakteryzowały się również benzo[b]fluoranten (13,9%) i benzo[a]piren (10,5%). Osad ściekowy oraz osad ściekowy z dodatkiem wełny mineralnej przyczynił się do istotnego zwiększenia koncentracji oznaczanych związków w rekultywowanym gruncie (rys. 1). Zawartość sumy WWA kształtowała się jednak nadal na niskim poziomie, kwalifikując grunt – według zaleceń IUNG – do niezanieczyszczonych przez WWA. Największy przyrost zawartości WWA w stosunku do obiektu kontrolnego stwierdzono (rys. 1) w wariantcie z osadem ściekowym z najniższym udziałem wełny mineralnej (o 101%) oraz samym osadem ściekowym (o 85%). W przypadku pozostałych wariantów przyrost zawartości sumy WWA w stosunku do

gleby kontrolnej był podobny i wynosił 52% ( $400 \text{ m}^3 \times \text{ha}^{-1}$ ) i 40% ( $800 \text{ m}^3 \times \text{ha}^{-1}$ ). W obrębie poszczególnych WWA największym przyrostem zawartości w stosunku do gruntu kontrolnego charakteryzowały się: fluoren, chryzen, benzo[a]piren i benzo[ghi]-perylene (tab. 2).

### Zmiana zawartości WWA

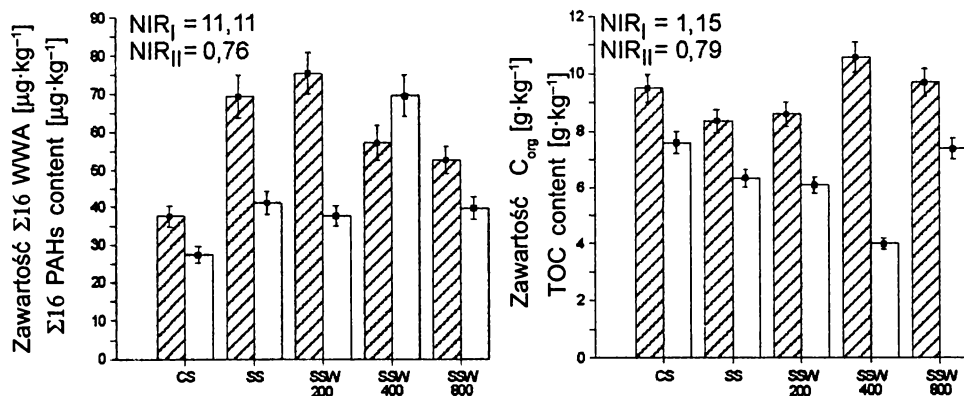
W gruncie obiektu kontrolnego po 6 miesiącach od rozpoczęcia badań stwierdzono ponad 27% obniżenie zawartości sumy WWA. Podobnie niemal we wszystkich wariantach doświadczenia obserwowano zmniejszenie zawartości tych związków, z wyjątkiem wariantu z dawką wełny  $400 \text{ m}^3 \times \text{ha}^{-1}$ , w którym odnotowano 21% zwiększenie zawartości sumy WWA. Największą redukcję zawartości WWA po 6 miesiącach od rozpoczęcia badań odnotowano w gruncie z najniższą dawką wełny mineralnej (około 50%). W doświadczeniu z samym osadem ściekowym zakres degradacji badanych związków był nieznacz-

TABELA 1. Właściwości fizyko-chemiczne rekultywowanego gruntu i osadu ściekowego

TABLE 1. The physico-chemical properties of reclaimed ground and sewage sludge

Właściwość Properties	Jednostka Unit	Gleba Soil	Osad ściekowy Sewage sludge
pH (KCl)	$1 \text{ mol} \times \text{dm}^{-3}$	1,1	6,6
Hh	$\text{cmol} (+) \times \text{kg}^{-1}$	20	1,2
S		0,5	49,7
T		20,5	50,9
Corg	$\text{g} \times \text{kg}^{-1}$	10,8	250
P	$\text{mg} \times \text{kg}^{-1}$	4,0	208
K		12,0	185

Corg – zawartość węgla organicznego – organic carbon content; P, K – przyswajalne formy fosforu i potasu – available forms of phosphorus and potassium; Hh – kwasowość hydrolityczna – hydrolytic acidity; S – suma kationów zasadowych – the cation exchange capacity; T – całkowita pojemność sorpcyjna – the total of the exchangeable bases



RYSunEK 1. Zawartość sumy WWA i węgla organicznego ( $C_{\text{org}}$ ) w gruncie w okresie prowadzenia badań (opis oznaczeń pod tabelą 2)

FIGURE 1. PAHs and total organic carbon (TOC) content in ground in experimental period (description of symbols under Table 2)

TABELA 2. Zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych [ $\text{mg} \times \text{kg}^{-1}$ ] i czasy połowicznego rozkładu T 1/2 [dni] w glebie kontrolnej oraz glebie rekultywowanej osadem ściekowym i wełną mineralną

TABLE 2. Polycyclic aromatic hydrocarbons content [ $\text{mg} \times \text{kg}^{-1}$ ] and half-lives T 1/2 [days] in control soil and soil reclaimed by sewage sludge and mineral wool

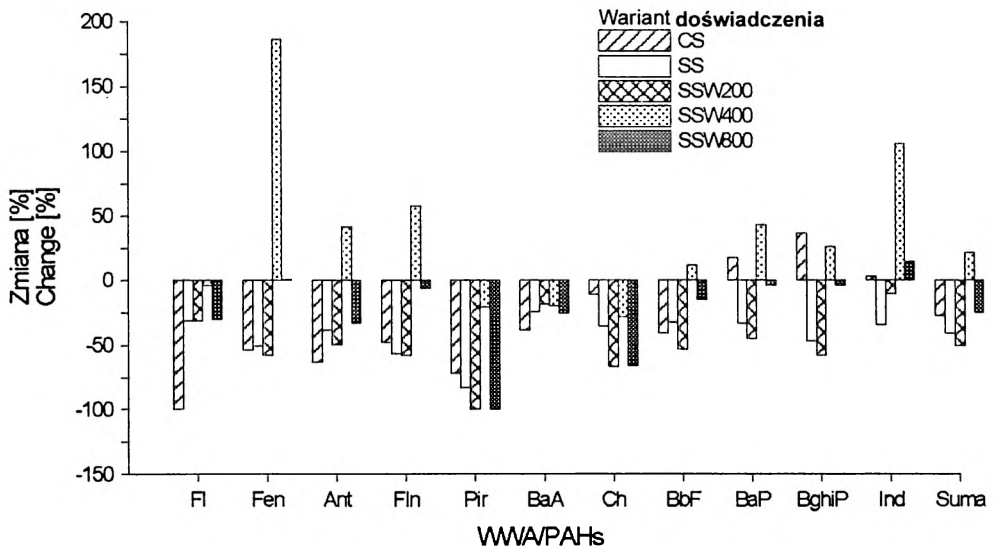
WWA PAHs	CS			SS			SSW200			SSW400			SSW800		
	I	II	T1/2	I	II	T1/2	I	II	T1/2	I	II	T1/2	I	II	T1/2
Na	n.d.	n.d.	–	n.d.	n.d.	–	n.d.	n.d.	–	n.d.	n.d.	–	n.d.	n.d.	–
Ace	n.d.	n.d.	–	n.d.	n.d.	–	n.d.	n.d.	–	n.d.	n.d.	–	n.d.	n.d.	–
Ac	n.d.	n.d.	–	n.d.	n.d.	–	n.d.	n.d.	–	n.d.	n.d.	–	n.d.	n.d.	–
Fl	1,0±0,09	n.d.	–	4,7±0,47	3,2±0,29	387	4,1±0,45	2,8±0,28	389	2,8±0,28	2,7±0,24	3679	3,6±0,39	2,5±0,25	401
Fen	1,9±0,19	0,9±0,09	190	2,8±0,33	1,4±0,15	208	2,6±0,21	1,1±0,09	170	1,5±0,15	4,4±0,40	–	1,9±0,15	1,9±0,15	–
Ant	0,6±0,05	0,2±0,02	148	0,8±0,09	0,5±0,03	300	0,7±0,04	0,4±0,03	215	0,7±0,05	0,9±0,07	–	0,6±0,05	0,4±0,03	364
Fln	3,5±0,28	1,9±0,11	227	6,2±0,49	2,7±0,19	176	4,4±0,31	1,9±0,11	171	3,0±0,27	4,7±0,28	–	2,5±0,22	2,3±0,25	2247
Pir	3,3±0,33	0,9±0,07	116	6,7±0,47	1,1±0,09	83	9,4±0,56	n.d.	–	3,3±0,33	2,6±0,18	630	4,9±0,25	n.d.	–
BaA	9,6±0,77	5,9±0,53	300	11,7±1,05	8,8±0,53	517	10,0±0,90	8,2±0,57	700	13,3±1,06	10,7±0,85	664	11,6±0,69	8,7±0,52	499
Ch	1,3±0,09	1,2±0,09	1242	3,1±0,15	2,0±0,14	330	4,6±0,42	1,6±0,08	134	4,9±0,34	3,5±0,24	431	4,7±0,38	1,6±0,11	137
BbF	5,2±0,31	3,1±0,28	279	7,3±0,59	4,9±0,35	371	7,7±0,62	3,6±0,22	192	5,9±0,54	6,6±0,60	–	4,7±0,33	4,0±0,20	897
BaP	3,9±0,32	4,6±0,32	–	12,1±0,85	8,1±0,65	364	11,4±0,80	6,3±0,51	246	8,8±0,71	12,6±0,63	–	7,3±0,44	6,9±0,56	3325
BghiP	3,6±0,22	4,9±0,35	–	7,4±0,67	4,0±0,32	234	13,9±0,69	5,9±0,47	172	7,5±0,67	9,4±0,85	–	6,7±0,53	6,4±0,58	3658
Ind	3,5±0,25	3,6±0,22	–	6,6±0,46	4,3±0,39	346	6,5±0,39	5,8±0,35	1304	5,5±0,38	11,3±0,90	–	4,2±0,34	4,9±0,34	–

I, II – kolejne terminy oznaczeń – successive terms of sampling; CS – gleba kontrolna – control soil; SS – gleba + osad ściekowy – soil + sewage sludge; SSW200 – gleba + osad ściekowy + wełna mineralna ( $200 \text{ m}^2 \times \text{ha}^{-1}$ ) – soil + sewage sludge + mineral wool ( $200 \text{ m}^2 \times \text{ha}^{-1}$ ); SSW400 – gleba + osad ściekowy + wełna mineralna ( $400 \text{ m}^2 \times \text{ha}^{-1}$ ) – soil + sewage sludge + mineral wool ( $400 \text{ m}^2 \times \text{ha}^{-1}$ ); SSW800 – gleba + osad ściekowy + wełna mineralna ( $800 \text{ m}^2 \times \text{ha}^{-1}$ ) – soil + sewage sludge + mineral wool ( $800 \text{ m}^2 \times \text{ha}^{-1}$ ); Na – Nafalen, Ace – Acenafylen, Ac – Acenafen, Fl – Fluoren, Fen – Fenantren, Ant – Antracen, Fln – Fluoranten, Pir – Piren, BaA – Benz[*a*]antracen, Ch – Chryzen, BbF – Benzo[*b*]fluoranten, BaP – Benzo[*a*]piren, DahA – Dibenz[*ah*]antracen, BghiP – Benzo[*ghi*]perylen, Ind – Indeno[1,2,3-*cd*]piren; n.d. – nie oznaczono – not detected; ± – odchylenie standardowe – standard deviation error (SD)

nie mniejszy i kształtował się na poziomie 41%. W eksperymencie z największą dawką wełny mineralnej straty sumy WWA zbliżone były do ubytku tych ksenobiotyków w gruncie obiektu kontrolnego (rys. 2).

Zakres strat poszczególnych WWA wyraźnie zależał od wariantu doświadczenia. W przypadku pirenu stwierdzono największy spośród wszystkich badanych związków zakres jego degradacji. W wariantach z wełną mineralną w dawkach 200 i 800  $\text{m}^3 \times \text{ha}^{-1}$  stwierdzono całkowity ubytek pirenu, a nieco słabszy rozkład tego związku zanotowano w gruncie kontrolnym (72%) oraz w obecności samego osadu ściekowego (83%). Najniższy zakres strat zarówno dla pirenu, jak też innych WWA zanotowano w doświadczeniu ze średnią dawką wełny mineralnej. Znacznym zakresem degradacji (>40%) charakteryzowały się poza pirenem, także fenantren, antracen oraz fluoranten. W przypadku benzo[ghi]perylenu oraz indeno[1,2,3-cd]pirenu we wszystkich wariantach doświadczenia notowano nieistotne obniżenie się ich zawartości.

Przyjmuje się, że straty wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w glebach/gruncie mogą być związane z ich przemianami fizycznymi, chemicznymi oraz biologicznymi. Dotychczasowe badania [Semple i in. 2003] wskazują, że WWA w relatywnie krótkim czasie mogą ulegać sorpcji bądź nieodwracalnemu związaniu z poszczególnymi składnikami gleby. Zarówno pierwszy, jak i drugi proces znacznie ogranicza biodostępność zanieczyszczeń dla bezkręgowców i mikroorganizmów glebowych [Semple i in. 2003]. W procesach ograniczających degradację WWA istotną rolę odgrywa materia organiczna [Semple i in. 2003], pełniąc rolę silnego adsorbenta. W przedstawianym doświadczeniu ze względu na znaczny udział w osadzie ściekowym materii organicznej, wpływ jest wyraźniej zaznaczony niż w glebie kontrolnej. Informacji



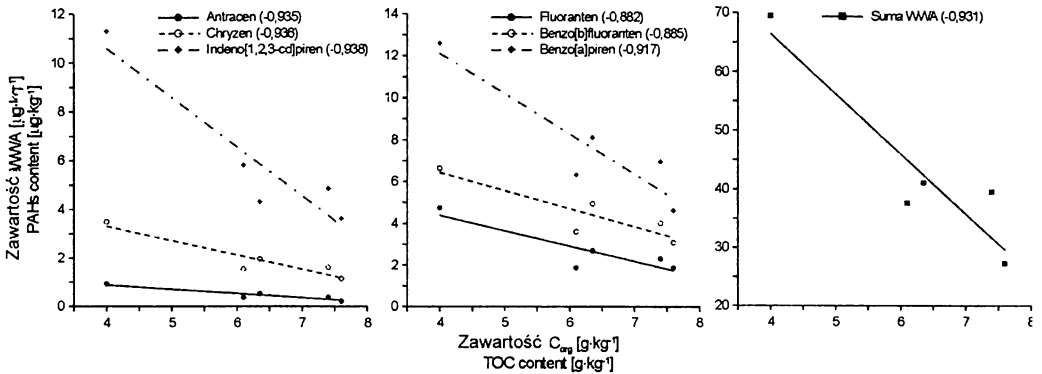
RYSUNEK 2. Zmiana zawartości poszczególnych WWA i ich sumy w gruncie w wariantach doświadczenia (opis oznaczeń pod tabelą 2)  
 FIGURE 2. Changes of individual PAHs content in ground in experimental variants (description of symbols under Table 2)

na temat degradacji WWA w glebach użyźnianych osadami ściekowymi jest nadal bardzo niewiele [Klinge i in. 2001; Smith i in. 2001; Oleszczuk, Baran 2005]. W literaturze nie opisano dotychczas również wpływu wełny mineralnej na proces ubytku WWA. Uzyskane w niniejszych badaniach wyniki degradacji WWA w glebie użyźnionej tylko osadem zbliżone są do wcześniej prezentowanych danych [Klinge i in. 2001; Baran, Oleszczuk 2005].

Zawartość sumy WWA w gruncie z samym osadem ściekowym oraz osadem z najniższym dodatkiem wełny mieściła się w granicach błędu doświadczalnego. Zwiększenie udziału wełny prowadziło do stopniowego obniżania się zawartości WWA. Istotną rolę w redukcji badanych zanieczyszczeń w wariancie z wełną w ilości  $400 \text{ m}^3 \times \text{ha}^{-1}$  odgrywała najprawdopodobniej materia organiczna. Węgiel organiczny pełniący rolę silnego sorbenta WWA mógł unieruchomić zanieczyszczenia w postaci nieulegających ekstrakcji form tych ksenobiotyków, noszących nazwę pozostałości związanej. Istotnej roli węgla organicznego należy dopatrywać się również w zakresie degradacji oznaczanych zanieczyszczeń. W doświadczeniu z dawką wełny  $400 \text{ m}^3 \times \text{ha}^{-1}$  (w przypadku którego odnotowano wzrost zawartości większości WWA) obserwowano jednocześnie największą zawartość węgla organicznego (rys. 1). W drugim terminie badań w opisywanym wariancie odnotowano obniżenie się zawartości węgla organicznego oraz istotne zwiększenie koncentracji WWA. Można więc przypuszczać, że zwiększenie zawartości WWA wynika z uwolnienia wcześniej unieruchomionych (np. w postaci pozostałości związanej) ksenobiotyków na skutek przemian w obrębie materii organicznej. Na istotną rolę materii organicznej w degradacji wymienionych związków wskazuje wysoka ujemna zależność między sumą 16 WWA oraz większością indywidualnych form tych ksenobiotyków a zawartością węgla organicznego (rys. 3).

### Kinetyka ubytku badanych związków

W tabeli 2 przedstawiono wyliczone czasy połowicznego rozkładu ( $T_{1/2}$ ) oznaczanych związków. Najszybszy zakres rozkładu większości WWA notowano w wariantach z samym osadem ściekowym oraz z najniższym udziałem wełny mineralnej. Uzyskane w tych przypadkach czasy połowicznego rozkładu – dla większości WWA – zbliżone były do wcześniej prezentowanych danych [Oleszczuk, Baran 2003b; Oleszczuk, Baran 2005], jak również badań innych autorów [Maliszewska-Kordybach 1993; Shuttleworth, Cerniglia 1995]. Kilkakrotnie niższe czasy połowicznego rozkładu WWA w glebach użyźnianych osadami ściekowymi uzyskali natomiast Smith i in. [2001]. Różnice te związane są najprawdopodobniej z odmiennymi warunkami prowadzenia doświadczenia (np. inna dawka osadu), jak również z różnej zawartości WWA w osadach. Badania prowadzone wcześniej [Maliszewska-Kordybach 1993; Oleszczuk, Baran 2003b] wskazują, że szybkość ubytku poszczególnych WWA zależy od ich koncentracji, jak też właściwości gleby. W glebach zawierających wyższą zawartość WWA notowano znacznie krótsze czasy połowicznego rozkładu niż w glebach, w których koncentracja tych związków była istotnie niższa [Maliszewska-Kordybach 1993]. Potwierdzają to dane uzyskane w niniejszych badaniach, gdzie w wariantach z największą zawartością WWA (rys. 1; tab. 2) notowano najszybszy ubytek oznaczanych ksenobiotyków. Dodatkowo ważnym elementem w ocenie czasu połowicznego rozkładu jest okres



RYSUNEK 3. Zależność liniowa między zawartością WWA a węglem organicznym (C<sub>org</sub>) w gruncie w drugim terminie badań

FIGURE 3. Linear correlation between PAHs and organic carbon content (TOC) in ground in second experimental period

proceeding of the study [Doick i in. 2005]. Conducted by Smith i in. [2001] studies concerned the period of about one month. Similarly in other cited works [Maliszewska-Kordybach 1993; Shuttleworth, Cerniglia 1995; Oleszczuk, Baran 2003b] studies were conducted only in a few days or a few weeks. Determined by Doicka i in. [2005] half-life of benzo[a]pyrene (in studies conducted over 13 years) was over 2.5 years. Authors suggest that a short period of study over the determination of T<sub>1/2</sub> of organic pollutants may lead to a 10-fold (or more) underestimation of the durability of this type of compounds. Obtained in the present study values of T<sub>1/2</sub> in the case of benzo[a]pyrene were often close to the values estimated by Doick et al. [2005] for the initial period of the study. Obtaining detailed and full information about the half-life of the studied compounds in the presented experiment requires, however, a longer study period.

## WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań sformułowano następujące wnioski:

1. W największym zakresie obniżenie się zawartości zarówno sumy, jak też poszczególnych WWA notowano w glebie z samym osadem ściekowym oraz w wariancie z najniższym udziałem wełny mineralnej.
2. Piren, fenantren, antracen oraz fluoranten ulegały degradacji w największym stopniu.
3. Dodatek wełny mineralnej w ilości >200 m<sup>3</sup>×ha<sup>-1</sup> ograniczał degradację WWA. Może to być związane z większą zawartością substancji organicznej i jej przemiałami, co może redukować biodostępność oznaczanych ksenobiotyków.

## LITERATURA

- BARAN S., OLESZCZUK P. 2003: The concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludge in relation to the amount and origin of sewage purified. *Pol. J. Environ. Stud.* **12**: 523–529.
- DOICK K.J., KLINGELMANN E., BURAUER P., JONES K.C., SEMPLE K.T. 2005: Long-term fate of polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soil. *Environ. Sci. Technol.* **39**: 3663–3670.
- KLINGE C., GEILSBJERG B., EKELUND F., MADSEN T. 2001: Effect of sludge-amendment on mineralization of pyrene and microorganisms in sludge and soil. *Chemosphere* **45**: 625–634.
- LEBODA R., OLESZCZUK P. 2002: Odpady komunalne i ich zagospodarowanie. Zagadnienia wybrane. Wyd. UMCS. Lublin: 437 ss.
- MALISZEWSKA-KORDYBACH B. 1993: Trwałość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w glebie. IUNG, Puławy: 81 ss.
- OLESZCZUK P., BARAN S. 2003a: Optimization of ultrasonic extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from sewage sludge samples. *Chem. Anal.* **48**: 211–221.
- OLESZCZUK P., BARAN S. 2003b: Degradation of individual polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil polluted with aircraft fuel. *Pol. J. Environ. Stud.* **12**: 431–437.
- OLESZCZUK P., BARAN S. 2005: Kinetics of PAHs losses and relationships between PAHs properties and properties of soil in sewage sludge-amended soil. *Polycycl. Arom. Comp.* **25**: 245–269.
- SEMPLE K.T., MORRIS W.J., PATON G.I. 2003: Bioavailability of hydrophobic organic contaminants in soils: fundamental concepts and techniques for analysis. *Europ. J. Soil Sci.* **54**: 809–818.
- SHUTTLEWORTH K.L., CERNIGLIA C.E. 1995: Environmental aspects of PAH biodegradation. *Appl. Biochem. Biotechnol.* **54**: 291–302.
- SMITH K.E.C., GREEN M., THOMAS G.O., JONES K.C. 2001: The behaviour of sewage sludge derived PAHs on pasture. *Environ. Sci. Technol.* **35**: 2141–2150.

*Dr Patryk Oleszczuk*

*Instytut Gleboznawstwa i Kształtowania Środowiska, AR Lublin*

*ul. Leszczyńskiego 7, 20-069 Lublin*

*patryk.oleszczuk@ar.lublin.pl*