

WPLYW STOSOWANIA OSADU ŚCIEKOWEGO NA ZAWARTOŚĆ WIELOPIERŚCIENIOWYCH WĘGLOWODORÓW AROMATYCZNYCH W KUKURYDZY

Wojciech Stępień, Wiesław Szulc, Beata Rutkowska

Katedra Nauk o Środowisku Glebowym, Zakład Chemii Rolniczej,
Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie

Wstęp

Jednym ze sposobów unieszkodliwiania osadów ściekowych jest ich przyrodnicze wykorzystywanie. Istnieje jednak niebezpieczeństwo, że w procesie rolniczego wykorzystania osadów ściekowych mogą zostać wprowadzone do środowiska przyrodniczego różnorodne zanieczyszczenia organiczne, w tym wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) powszechnie występujące w osadach ściekowych [BARAN, OLESZCZUK 2002; BARAN i in. 2005; OLESZCZUK i in. 2005]. Wprowadzone do środowiska przyrodniczego wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, z uwagi na ich silne właściwości hydrofobowe i hydrofilowe, mogą łatwo kumulować się w niektórych ogniwach łańcucha pokarmowego, w tym w roślinach [SIMS, OVERCASH 1983; WILD, JONES 1991]. W ostatnich latach prowadzone są także badania nad możliwością wykorzystywania roślin w celu usuwania nadmiaru WWA z gleb zanieczyszczonych. Rośliny bowiem przyczyniają się do zmniejszenia zawartości tych związków w glebie poprzez ich pobieranie przez korzenie, stymulowanie rozwoju mikroorganizmów glebowych, poprawę fizykochemicznych właściwości gleb czy adsorpcji zanieczyszczeń organicznych w rizosferze [BINET i in. 2000; LING, GAO 2004].

Celem pracy była ocena wpływu stosowania surowego i uzdatnionego osadu ściekowego z warszawskiej oczyszczalni ścieków „Czajka” na plonowanie oraz zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w kukurydzy.

Materiał i metody

Działanie osadu z oczyszczalni „Czajka” w Warszawie oceniano na podstawie doświadczeń wazonowych przeprowadzonych w hali wegetacyjnej Pola Doświadczalnego SGGW w Skierniewicach. Do doświadczeń pobrano glebę z trwałego doświadczenia nawozowego nienawożoną obornikiem od 70 lat z kombinacji NPK. Była to gleba o składzie granulometrycznym piasku gliniastego mocnego (16% frakcji o średnicy < 0,02 mm) i pH 4,5.

Do wazonów typu Wagnera napelnionych w 8 kg glebą dodano dwie dawki osadu ściekowego (I - 155 g i II - 310 g na wazon), co odpowiada 60 i 120 t osadu na hektar, takie same dawki osadu z dodatkiem 62 g węgla brunatnego z kopalni Bełchatów, dwie dawki osadu ściekowego z dodatkiem 14 g tlenku wapnia (CaO) oraz dwie dawki osadu ściekowego z dodatkiem węgla brunatnego i tlenku wapnia łącznie. Jako nawóz

porównawczy zastosowano dwie dawki obornika odpowiadające dawkom I - 40 i II - 80 t·ha⁻¹. Dawki obornika i osadu ustalono wg zawartości C-organicznego w obu produktach. Ilość dodanego węgla ustalono doświadczalnie tak, aby otrzymana mieszanka miała takie właściwości fizyczne, które umożliwiają jej łatwe wysiewanie. Dodatek wapna wyliczono tak, aby po zastosowaniu określonej dawki odczyn gleb nie przekroczył pH 7,5. Rośliną wskaźnikową była kukurydza. Schemat doświadczenia wazonowego był następujący: 1) kontrola – bez nawożenia, 2) osad ściekowy I - 155 g na wazon, 3) osad ściekowy II - 310 g na wazon, 4) osad ściekowy I + węgiel brunatny, 5) osad ściekowy II + węgiel brunatny, 6) osad ściekowy I + CaO, 7) osad ściekowy II + CaO, 8) obornik I - 100 g na wazon, 9) obornik II - 200 g na wazon. Doświadczenie założono w 4 powtórzeniach. Zawartość siedmiu wybranych WWA (antracen, benzo(a)antracen, piren, benzo(a)piren, chryzen, fluoranten, benzo(g,h,i)perylene) w roślinach kukurydzy oznaczono w Laboratorium Monitoringu Środowiska w Instytucie Ochrony Środowiska w Warszawie metodą HPLC-UV.

Wyniki badań

Pod wpływem stosowania osadu ściekowego oraz osadu z dodatkiem węgla brunatnego czy tlenku wapnia zmieniała się zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w roślinach. Spośród oznaczanych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w największych ilościach w suchej masie roślin występował fluoranten, a w najmniejszych benzo(a)piren (tab. 1).

Antracen. Stosowanie osadu ściekowego w dawce 155 g na wazon nie powodowało zmian zawartości tego węglowodoru w suchej masie kukurydzy. Większa dawka osadu ściekowego spowodowała wzrost zawartości antracenu w kukurydzy o ok. 10% w stosunku do obiektów kontrolnych (tab. 1). Stosowanie osadu ściekowego łącznie z węglem brunatnym spowodowało zmniejszenie zawartości antracenu w kukurydzy w stosunku do obiektów kontrolnych oraz obiektów nawożonych surowym osadem ściekowym. Wzrost zawartości antracenu w roślinach stwierdzono w warunkach stosowania osadu ściekowego z dodatkiem tlenku wapnia, był to wzrost 2–2,5-krotny w stosunku do obiektów kontrolnych. Zastosowanie niższej dawki obornika spowodowało zmniejszenie zawartości antracenu w kukurydzy o ok. 30% w stosunku do roślin z obiektów kontrolnych. Natomiast w warunkach stosowania większej dawki obornika stwierdzono wzrost zawartości tego związku w roślinach zarówno w stosunku do obiektów kontrolnych, jak i obiektów nawożonych ekwiwalentną dawką osadu ściekowego (tab. 1).

Benzo(a)antracen. Pod wpływem stosowania surowego osadu ściekowego wzrastała zawartość benzo(a)antracenu w suchej masie kukurydzy, w stosunku do obiektów kontrolnych. Dalszy wzrost zawartości tego związku w roślinach obserwowano w warunkach stosowania osadu ściekowego łącznie z węglem brunatnym. Najwyższą zawartość benzo(a)antracenu w roślinach stwierdzono w warunkach stosowania osadu ściekowego łącznie z tlenkiem wapnia. W tych warunkach rośliny wykazywały trzykrotnie wyższą zawartość tego związku w stosunku do obiektów kontrolnych. Niższa dawka obornika spowodowała zmniejszenie zawartości benzo(a)antracenu w roślinach, natomiast większa 40% wzrost w stosunku do obiektów kontrolnych (tab. 1).

Tabela 1; Table 1

Zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w kukurydzy ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m.) w zależności od zastosowanego nawożenia
 The content of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in maize ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ DM) depending on fertilization

WWA; PAHs	Nawożenie*; Fertilization*								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Antraцен Anthracene	2,1	2,1	2,3	1,8	1,7	5,3	5,9	1,3	2,7
Benzo(a)antraцен Benzo(a)anthracene	5,3	5,7	5,9	6,2	6,3	15,1	15,3	5,4	8,2
Piren Pyrene	45,2	36,9	37,7	38,4	42,6	56,0	56,6	30,2	40,4
Benzo(a)piren Benzo(a)pyrene	1,0	1,8	2,6	1,7	2,5	3,2	3,0	1,1	2,9
Chryzen Chrysene	11,2	10,4	11,5	10,7	11,4	13,7	13,9	10,7	14,7
Fluoranten Fluoranthene	66,5	49,5	47,6	48,6	53,9	48,1	50,0	45,4	50,0
Benzo(ghi)perylene Benzo(ghi)perylene	10,9	8,2	13,5	8,2	13,6	18,0	21,6	9,8	15,6
Suma WWA Sum of PAHs	142,8	113,2	122,4	114,6	135,0	183,4	163,3	102,9	134,5

* 1 – kontrola; control, 2 – osad ściekowy I; sewage sludge I, 3 – osad ściekowy II; sewage sludge II, 4 – osad ściekowy I + węgiel brunatny; sewage sludge I + brown coal, 5 – osad ściekowy II + węgiel brunatny; sewage sludge II + brown coal, 6 – osad ściekowy I + CaO; sewage sludge I + CaO, 7 – osad ściekowy II + CaO; sewage sludge II + CaO, 8 – obornik I; farmyard manure I, 9 – obornik II; farmyard manure II

Piren. Stosowanie surowego osadu ściekowego, osadu ściekowego łącznie z węglem brunatnym oraz obornika powodowało zmniejszenie zawartości pirenu w roślinach w stosunku do obiektów kontrolnych. W warunkach stosowania osadu ściekowego z tlenkiem wapnia zawartość pirenu w kukurydzy wzrosła o 25% w stosunku do roślin z obiektów kontrolnych.

Benzo(a)piren. Stosowanie osadu ściekowego oraz osadu z węglem brunatnym spowodowało 2–2,5-krotny wzrost zawartości tego węglowodoru w suchej masie kukurydzy w stosunku do obiektów kontrolnych (tab. 1). Dalszy wzrost (trzykrotny) zawartości benzo(a)pirenu w suchej masie roślin w stosunku do obiektów kontrolnych stwierdzono w obiektach nawożonych osadem ściekowym łącznie z tlenkiem wapnia.

Zastosowanie niższej dawki obornika nie wpływało na zmiany benzo(a)pirenu w roślinach, natomiast większa dawka obornika spowodowała trzykrotny wzrost zawartości tego węglowodoru w stosunku do roślin z obiektów kontrolnych (tab. 1).

Chryzen. W warunkach stosowania niższej dawki osadu ściekowego, osadu ściekowego z węglem brunatnym oraz obornika obserwowano zmniejszenie zawartości chryzenu w roślinach w stosunku do obiektów kontrolnych (tab. 1). W warunkach stosowania wyższych dawek zawartość chryzenu w kukurydzy była wyższa niż w obiektach kontrolnych. Najwyższą zawartość chryzenu w suchej masie roślin stwierdzono w obiektach nawożonych osadem ściekowym łącznie z CaO oraz wyższą dawką obornika (tab. 1).

Fluoranten. Wszystkie zastosowane kombinacje nawozowe powodowały zmniejszenie zawartości fluorantenu w roślinach w porównaniu do obiektów kontrolnych (tab. 1). Największe, bo ponad 30%, zmniejszenie zawartości tego węglowodoru w roślinach stwierdzono przy stosowaniu niższej dawki obornika.

Benzo(ghi)perylene. Niższa dawka osadu ściekowego, osadu ściekowego z węglem brunatnym oraz obornika powodowała zmniejszenie zawartości tego związku w kukurydzy w stosunku do obiektów kontrolnych. W warunkach stosowania większych dawek tych nawozów zawartość benzo(ghi)perylenu była większa niż w roślinach z obiektów kontrolnych (tab. 1). Największą zawartością tego związku (dwukrotnie wyższą w stosunku do zawartości w roślinach z obiektów kontrolnych) charakteryzowały się rośliny nawożone osadem ściekowym łącznie z tlenkiem wapnia (tab. 1).

Dyskusja wyników

Spśród analizowanych węglowodorów aromatycznych największą zawartość w roślinach stwierdzono w przypadku fluorantenu (od 45,4 do 68,1 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m.), a najniższą benzo(a)pirenu (1 – 3,2 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m.). Szereg malejącej zawartości wybranych węglowodorów aromatycznych w suchej masie analizowanych roślin przedstawia się następująco: fluoranten > piren > chryzen > benzo(ghi)perylene > benzo(a)antracen > antracen > benzo(a)piren. Jak wynika z analiz materiału roślinnego wszystkie rośliny wyższe, niezależnie od terenu, z jakiego pochodzą, zawierają pewne ilości WWA. SMRE CZAK [1997] na podstawie badań wielu autorów podaje, że zawartość WWA w częściach nadziemnych roślin waha się od 1,8 do 6900 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m. Natomiast SIMS i OVERCASH [1983] podają, że naturalny poziom wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w roślinach waha się w granicach od 0,01 do około 90 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m. W badaniach własnych suma analizowanych siedmiu WWA wahała się w granicach od 102,9 do 183,4 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m. (tab. 1). Jednym z najgroźniejszych, a zarazem najlepiej rozpoznanych węglowodorem z grupy WWA jest benzo(a)piren, traktowany często jako

substancja wskaźnikowa dla całej grupy tych związków. Z danych przedstawionych przez SMRECZAK [1997] zawartość benzo(a)pirenu w roślinach może wahać się od ilości śladowych do $40 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m., w tym dla zbóż wynosi ona $0,2\text{--}4,1 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m. Stwierdzona w badaniach własnych zawartość tej substancji w kukurydzy wynosiła od $1,0$ do $3,2 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m. (tab. 1), nie przekraczała więc wartości powszechnie spotykanych w roślinach wyższych.

Zastosowane nawożenie wpływało na zawartość analizowanych WWA w roślinach. W warunkach stosowania osadu ściekowego, osadu łącznie z węglem brunatnym i obornika obserwowano zmniejszenie zawartości WWA w roślinach w stosunku do obiektów kontrolnych. Wzrost zawartości węglowodorów aromatycznych w kukurydzy obserwowano jedynie w warunkach stosowania osadu ściekowego łącznie z tlenkiem wapnia (tab. 1). Badania nad pobieraniem WWA przez rośliny wskazują, że związki te gromadzą się głównie w korzeniach, a z uwagi na ich właściwości fizykochemiczne (bardzo mała rozpuszczalność w wodzie, wysoka wartość współczynnika podziału oktanol/woda), transport do pozostałych organów rośliny jest procesem powolnym [BELL, FAILEY 1991]. W przeprowadzonych badaniach własnych analizowano zawartość WWA tylko w częściach nadziemnych rośliny, co może wskazywać jednak na dosyć szybki transport tych związków z korzeni do części nadziemnych. Zależność ta znalazła potwierdzenie w badaniach innych autorów [WILD, JONES 1991; GWOREK i in. 2004]. Nie można jednak wykluczyć, że część spośród WWA odnalezionych w roślinach zostało pobrane bezpośrednio z powietrza przez liście. Niektórzy autorzy uważają, że ten sposób pobierania WWA przez rośliny bardziej wpływa na zawartość węglowodorów w tkankach niż pobieranie ich z podłoża przez korzenie [INDEKA 1988; WILD, JONES 1991].

Wnioski

1. Spośród analizowanych węglowodorów aromatycznych największą zawartość w roślinach stwierdzono w przypadku fluorantenu, a najniższą benzo(a)pirenu. Szereg malejącej zawartości wybranych węglowodorów aromatycznych w suchej masie analizowanych roślin przedstawia się następująco: fluoranten > piren > chryzen > benzo(ghi)perylene > benzo(a)antracen > antracen > benzo(a)piren.
2. Zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w roślinach uzależniona była od zastosowanego nawożenia. Stosowanie osadu ściekowego, osadu ściekowego z węglem brunatnym oraz obornika powodowało zmniejszenie zawartości WWA w roślinach w stosunku do obiektów kontrolnych. Wzrost zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w roślinach obserwowano w warunkach stosowania osadu ściekowego łącznie z tlenkiem wapnia.

Literatura

- BARAN S., OLESZCZUK P. 2002. *Bilans wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w glebie lekkiej użyźnianej osadem ściekowym*. Acta Agroph. 70: 21–28.
- BARAN S., WÓJCIKOWSKA-KAPUSTA A., OLESZCZUK P., ŻUKOWSKA A., BARANOWSKA E., MARCINIAK M. 2005. *Changes of pollutant content during sewage sludge composting process. Part I. Total polycyclic aromatic hydrocarbons content*. Ecol. Chem. Eng. 1-2(12): 19–25.
- BELL M., FAILEY R.A. 1991. *Plant uptake of organic pollutants*, w: *Organic contaminants in the environment*. A. Bjorseth (red.): 461–505.
- BINET P., PORTAL J.M., LEYVAL C. 2000. *Dissipation of 3–6 ring polycyclic aromatic hydrocarbons in the rhizosphere of ryegrass*. Soil Biol and Bioch. 32: 2011–2017.
- GWOREK B., KLIMCZAK K., ŁABĘTOWICZ J., BIERNACKA E., POLUBIEC E., BOROWIAK M. 2004. *Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) w roślinach sukcesywnie porastających osady pochodzenia przemysłowego*. Roczn. Gleb. LV(2): 163–171.
- INDEKA L. 1988. *Benzo(a)pyrene content in potatoes and other vegetables cultivated within the zone of petrochemical plant emission in Płock*. Environm. Prot. Eng. 14: 127–132.
- LING W., GAO Y. 2004. *Promoted dissipation of phenanthrene and pyrene in soils by amaranth (Amaranthus tricolor L.)*. Environ. Geol. 46: 533–560.
- OLESZCZUK P., BARAN S., WÓJCIKOWSKA-KAPUSTA A., MARCINIAK M. 2005. *Changes of pollutant content during sewage sludge composting process. Part II. Content of potentially bioavailable PAH forms*. Ecol. Chem. Eng. 1–2(12): 27–33.
- SIMS R.C., OVERCASH M.R. 1983. *Fate of polynuclear aromatic compounds (PAHs)*. Resid. Rev. 88: 1–68.
- SMRE CZAK B. 1997. *Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) w układach gleba – roślina wyższa*. Roczn. Gleb. XLVIII(3/4): 37–47.
- WILD S.R., JONES K.C. 1991. *Studies on the polynuclear aromatic hydrocarbon content of carrots (Daucus carota)*. Chemosphere 213: 243–251.

Słowa kluczowe: wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, roślina, osad ściekowy

Oznaczono zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w roślinach kukurydzy po zastosowaniu osadu ściekowego z miejskiej oczyszczalni ścieków.

Badania prowadzono w oparciu o doświadczenie wazonowe. Glebę do doświadczeń pobrano z trwałych doświadczeń nawozowych nienawożonych obornikiem od 70 lat, z kombinacji NPK o pH 4,5. W doświadczeniu stosowano sam osad ściekowy w dawkach 155 g i 310 g na wazon (60 i 120 t osadu·ha⁻¹), osad ściekowy z dodatkiem węgla brunatnego, osad ściekowy z dodatkiem CaO oraz osad ściekowy z dodatkiem węgla brunatnego i CaO. Jako nawóz porównawczy zastosowano dwie dawki obornika odpowiadające 40 i 80 t·ha⁻¹. Zawartość WWA w roślinach oznaczono w Laboratorium

Monitoringu Środowiska w Instytucie Ochrony Środowiska w Warszawie.

Spośród analizowanych węglowodorów aromatycznych największą zawartość w roślinach stwierdzono fluorantenu, a najniższą benzo(a)pirenu. Zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w roślinach uzależniona była od zastosowanego nawożenia. Stosowanie osadu ściekowego, osadu ściekowego z węglem brunatnym oraz obornika powodowało zmniejszenie zawartości WWA w roślinach w stosunku do obiektów kontrolnych. Wzrost zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w roślinach obserwowano w warunkach stosowania osadu ściekowego łącznie z tlenkiem wapnia. Wartość współczynnika biokoncentracji WWA w roślinach wskazuje, że w największych ilościach z gleby pobierane są fluoranten i piren, w najmniejszych natomiast benzo(a)piren.

EFFECT OF SEWAGE SLUDGE APPLICATION ON THE CONTENT OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN MAIZE

Wojciech Stępień, Wiesław Szulc, Beata Rutkowska
Department of Agricultural Chemistry, Warsaw Agricultural University

Key words: polycyclic aromatic hydrocarbons, plant, sewage sludge

Summary

The investigation evaluated the effect of raw and treated sewage sludge from the Warsaw sewage treatment plant „Czajka”, on the content of polycyclic aromatic hydrocarbons in maize.

The effect of sewage sludge from the treatment plant Czajka in Warsaw was evaluated on the basis of pot experiment performed in vegetation hall of the experimental field of Warsaw Agricultural University at Skierniewice. Soil samples for the experiments were taken from long-lasting fertilization experiment, not fertilized with the manure for 70 years, from the NPK combination of pH 4,5. Two doses of sewage sludge (I - 155 g and II - 310 g per pot), the same doses of sludge with addition of brown coal from Bełchatów mine, two doses of sewage sludge with addition of calcium oxide, were used in the pots of Wagner type containing 8 kg soil. As a control fertilizer two doses of farm manure were used corresponding to I - 40 and II - 80 ton per ha.

Fluoranthene revealed the highest content in plants whereas benzo(a)pyrene the lowest. The content of PAHs in maize was dependent on applied fertilization. Application of sewage sludge, sewage sludge with brown coal and FYM decreased the content of PAHs in plants. The increase of PAHs content in maize was observed in the case of sewage sludge with CaO application. The value of bioconcentration factor showed that fluoranthene and pyrene were characterized by the strongest uptake from the soil, while benzo(a)pyrene was characterized by the lowest uptake.

Dr inż. Wojciech **Stępień**

Zakład Chemii Rolniczej, Katedra Nauk o Środowisku Glebowym
Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego
ul. Nowoursynowska 159
02-776 WARSZAWA
e-mail: wojteksggw@poczta.onet.pl

