

---

***PRACE***

**Instytutu Ceramiki  
i Materiałów Budowlanych**

---

***Scientific Works***  
of Institute of Ceramics  
and Building Materials

---

**Nr 10**

ISSN 1899-3230

**Rok V**

**Warszawa–Opole 2012**

---

JOANNA POLUSZYNSKA\*

# Biodegradation von mehrkernigen, aromatischen Kohlenwasserstoffen (MAK) im Kompostierungsprozess von kommunalen Klärschlämmen

**Schlüsselwörter:** Klärschlamm, Kompostierung, mehrkernige aromatische Kohlenwasserstoffe, Biodegradation.

Mehrkernige aromatische Kohlenwasserstoffe (MAK) gehören zu der Gruppe der toxischen, mut und kanzerogenen organischen Verbindungen, die in Klärschlamm vorkommen. Gegenwärtig ist die Lagerung eine der durchgängigsten Methode der Abfallentsorgung – rechtliche Begrenzungen erzwingen aber, den Einsatz anderer Verfahren. Zu den meist interessierten Methoden gehört die Kompostierung. Dieser Prozess führt eine Hygienisierung und eine Stabilisierung des Schlammes durch. Während dem Kompostierungsprozess unterliegt ein Teil der organischen Verunreinigungen, z.B. die MAK der Degradation. Der entstandene Kompost kann in der Natur genutzt werden, fast er bestimmte Qualitätsanforderungen erfüllt. Die Änderung der Vorlage der Direktive der Europäischen Union 1986/278/EEC setzt voraus die Einführung betreffend des Inhalts von 11 mehrkernigen, aromatischen Kohlenwasserstoffen im Klärschlamm. In der Schrift wurden Ergebnisse der Untersuchung des Degradierungsgrads dieser Verbindungen, nach deren Kompostierung, mittels verschiedener Kompostierungstechnologien.

## 1. Einführung

Mehrkernige, aromatische Kohlenwasserstoffe (MAK) zählt man, auf Grund ihrer toxischen, mutagenen und kanzerogenen Eigenschaften, zu den hauptsächlichsten Verunreinigungen der Umwelt [1–3]. Die erwähnten Verbindungen entstehen während unvollständiger Verbrennung von organischer Materie sowohl in natürlichen wie auch in anthropogenen Prozessen [3]. Unter den natürlichen Prozessen die der Entstehung der MAK begünstigen kann man Vulkaneruptionen, und Waldbrände nennen. Die hauptsächlichsten Entstehungsquellen von MAK, anthropogener Herkunft in der Umwelt ist die petrochemische Industrie und der Transport [2]. Die erwähnten Verbindungen entstehen im Verbrennungsprozess

---

\* Mag., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych in Warszawa, Oddział Inżynierii Procesowej Materiałów Budowlanych in Opole.

von verschiedenen organischen Materialien z.B. von flüssigen und festen, fossilen Brennstoffen für Antriebszwecke und energetische Zwecke [1–2]. Aus der Luft gelangen die MAK in die Gewässer, den Boden und in lebende Organismen [1]. Außer dem, ist der sauerstofffreie Zerfall von organischer Materie eine wesentliche Quelle von MAK im Boden und im Klärschlamm.

Die wichtigsten MAK-Quellen im Klärschlamm sind, vor allen, industrielle Abwässer und im kleineren Grade Haushaltabwässer [4]. Die an Staubteilchen absorbierte mehrkernige, aromatische Kohlenwasserstoffe häuften sich zeitweise auf Straßen und Manövriertplätzen und werden dann ausgewaschen und mittels der Regenwasserkanalisation in die Kläranlage zugeführt. Die hydrophoben Eigenschaften dieser Verbindungen sind der Grund deren Absorption an festen Teilchen, die den Klärschlamm bilden [1–5].

Die Konzentration von mehrkernigen, aromatischen Kohlenwasserstoffen in Böden und anderen Umgebungsmatrizen (z.B. Wasser, Abwässer, Abfälle, Klärschlamm) sind vor allem vom pH-Wert und der Temperatur abhängig, und auch von der Gegenwart anderer chemischer Verbindungen, z.B. oberflächenaktiven Substanzen oder auch Pestiziden, abhängig [5]. Darüber hinaus, unterliegen diese Verbindungen, ziemlich leicht dem Zerfall, unter UV Strahlung, aber auch unter Wirkung von zweiatomigem Sauerstoff oder von Ozon [5].

Die meist bekannte Form der Nutzung von Klärschlämmen, sowohl in Polen als auch in der Europäischen Union ist, deren Einsatz in der Natur [5]. Der Einsatz von Klärschlamm als zusätzliches Düngemittel ist erwünscht, auf Grund des immer größeren Anfallens von diesen Abfällen, die unter dem Code 19 08 05, klassifiziert wurden. Klärschlamm enthält beträchtliche Mengen von solchen Elementen wie: Stickstoff, Phosphor, Kalzium, Magnesium, und Schwefel, die von den Pflanzen als Nährstoff aufgenommen werden. Leider enthalten die Klärschlämme aber auch zu hohe Mengen an Schwermetallen und aus diesem Grund, muss der Einsatz für landwirtschaftliche Zwecke, die jährliche zugelassene Zuführung in den Boden berücksichtigt werden. Die Kompostierung von Klärschlämmen ist schwer durchzuführen, wegen dem hohen Wassergehalt, der die Anfälligkeit des Schlammes zur Fäulnis begünstigt. Durch die Zugabe von Spänen oder anderem strukturierendem Material ermöglicht man das Erreichen höherer Temperaturen und die Hygienisierung des Klärschlammes durch Verbesserung der Granulation und Verbesserung der Belüftung- und auch zusätzliche Bereicherung des Klärschlammes an organischen Kohlenstoff [5].

Die Eignung der Klärschlämme, zur Nutzung in der Natur, kann auch, durch die Anwesenheit von nicht begehrten organischen Substanzen, industrieller Herkunft, sehr erschwert sein. Diese Substanzen gelangen in die Kanalisation mit den industriellen Abwässern oder indirekt von der Bevölkerung mit den Haushaltabwässern, oder durch den oberflächlichen Ablauf.

Bis gegenwärtig, wurden noch keine Vorschriften bearbeitet, die die maximalen Inhalte der MAKs in Klärschlamm bestimmen. Die Europäische Kommission

schlägt jedoch die Änderung der Direktive 1986/278/EEC vor, die eine maximale Summe der MAK berücksichtigt, in dem: Acenaftalen, Phenanthren, Fluoranthene, Pyren, Benzo(b)fluoranthene, Benzo(j)fluoranthene, Benzo(k)fluoranthene, Benzo(a)fluoranthene, Benzo(g,h,i)perylene, Indeno(1, 2, 3-cd)pyren in Mengen von 6 mg/kg TM Klärschlamm [2, 6–7]. Bis zum Jahr 2001 wurden lediglich in drei europäischen Ländern zulässige Werte von zulässigen MAK-Konzentrationen im Klärschlamm eingeführt. In Schweden und Dänemark beträgt die zulässige Grenze 3 mg/kg TM und in Frankreich von 1,5 bis 4 mg/kg TM, in Abhängigkeit von der Bestimmung im Einsatz der Nutzung. Aus Daten, aus dem Jahr 1996 [6], geht hervor, dass die Konzentration von Benzo(a)pyren (BaP) in Wurzelgemüse (z.B. Möhren), in Knollen und Blättergemüse könnte die kritischen Konzentrationswerte von 1,0 µg/kg TM BAP, falls die Konzentration in dem Boden die Werte von 1,0 mg/kg TM überschreiten. In diesem Zusammenhang darf in Deutschland, die Konzentration von Benzo(a)pyren im Boden den Wert von 1,0 mg/kg TM, nicht überschreiten [6].

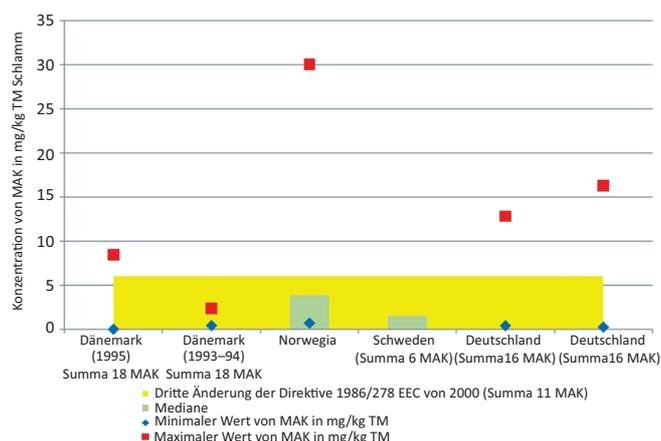


Bild 1. Werte der Konzentration von mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffen in Klärschlämmen in Ländern der EU [6]

Wie aus Bild 1 hervorgeht, wurden in vier untersuchten Ländern der EU – aus sechs, maximale Werte der MAK von über 6,0 mg/kg TM für Klärschlamm notiert, und diesen Wert plant die Europäische Kommission als zulässigen Wert, für Klärschlämme, die in der Natur genutzt werden, zu bestimmen [2, 6].

Aus Untersuchungen von Klärschlämmen in Tschechien, geht hervor, dass die Summe der MAK beträchtlich den Wert von 6 mg/kg TM übertroffen hat und Betrag, in den in der Landwirtschaft eingesetzten Schlämmen 40,310 mg/kg TM und 50,341 mg/kg TM, in dem – die Konzentration von Benzo(a)pyren, betrug entsprechend 3,63 mg/kg TM und 6,64 mg/kg TM [7].

Als nächster ungewünschter Bestandteil in Klärschlämmen könnten die kranke-reizenden Organismen sein, hauptsächlich Bakterien und Eier der

Schmarotzer des menschlichen Verdauungskanal. In letzter Zeit werden auch Krankheit erregende Pilze in Betracht genommen. Der Grad der Verseuchung der Klärschlämme, hängt von dem Verseuchungsgrad der Abwässer und der Wirksamkeit der Hygienisierung ab [8].

Wie aus den Literaturdaten hervorgeht, vergrößert die Zugabe von Klärschlamm zur Bodenbasis den Inhalt von organischer Materie und verbessert auch die Retentionsmöglichkeiten, die Porosität und Struktur der Böden [8–9]. Klärschlamm ist reich an Stickstoffverbindungen, Phosphorverbindungen und organische Materie, und kann eine Alternative für traditionelle organische Dünger sein [9]. Aber der Inhalt von potential toxischen Verbindungen, wie z.B. Schwermetalle und stabile organische Verunreinigungen, in dem MAK, kann ein bestimmtes Risiko für Menschen und die Umwelt darstellen [9].

Hinsichtlich des häufigen Einsatzes von Klärschlamm als Düngermittel für Böden, ist die Verarbeitung des Klärschlammes wesentlich wichtig, um keine negative Wechselwirkung auf Menschen und die Umwelt ausgeübt wird. Um Klärschlämme den Anforderungen der bestimmten Normen zu entsprechen, die für deren Nutzung oder Lagerung befolgt werden sollen, müssen sie entsprechenden Maßnahmen unterworfen werden, wie: Kälken, Kompostierung, hydrophytische Entwässerung mit Mineralisierung und Trocknung. Die Kompostierung von Klärschlamm ist ein Prozess, dessen Ziel ist die Herstellung eines Endprodukts mit Eigenschaften eines organischen Düngers. Ein ordentlicher Kompostierungsprozess ermöglicht eine Stabilisierung des Schlammes, Abtötung der pathogenen Organismen, Verkleinerung der Masse und des Volumen des Klärschlammes. Kompostiert werden sowohl rohe Schlämme, wie auch stabilisierte, nach der Fermentation oder aerober Stabilisierung. Vor dem Kompostierungsprozess, muss man den Klärschlamm entwässern. Die Kompostierung von Klärschlamm beruht auf deren Zersetzung (Mineralisierung) und Humifikation der Abfallbiomasse. Dieser Prozess, verläuft bei Mitwirkung von Mikroorganismen und man kann ihn, sowohl im offenen System auf Prismen, als auch in speziellen Bioreaktoren, führen [10–11].

Den Kompostierprozess sichert die Gegenwart der Kompostmikroorganismen, wie aerobe Bakterien, mesophyle wie auch thermophyle und auch Organismen die den atmosphärischen Stickstoff binden. Als nächster wesentlicher Faktor, der Einfluss auf den Kompostierungsprozess ausübt, ist die Zusammensetzung und Struktur des Komposts. Größerer Zerkleinerungsgrad hat einen positiven Einfluss auf den Prozess, wegen der Vergrößerung der Aktivitätsoberfläche der Mikroorganismen. Ein zusätzlicher vorteilhafter Faktor ist die Belüftung, die eine Beschleunigung und den ordentlichen Verlauf des Kompostierungsprozesses bewirkt [12]. Einen positiven Einfluss auf den Prozess hat auch ein großer Inhalt von, mit entsprechender Menge, Makro-, und Mikroelementen.

Im Kompostierprozess nutzt man auch, so genannte Wermikultur, d.h. Regenwürmerzucht in großer Verdichtung auf verschiedenen organischen Abfällen. Im Verdauungskanal der Regenwürmer sind Enzyme gegenwärtig, die ge-

meinsam mit den Enzymen der Mikroorganismen aus dem Klärschlamm, die Zersetzung der organischen Materie erleichtern. Der Einsatz der Wermikultur verursacht auch eine Änderung der physischen Eigenschaften der Schlämme, die auf Grund der schmierenden Konsistenz, schwer im rohen Zustand zu nutzen sind [13]. Der Wermikompostierprozess verläuft auf etwas andere Weise, als der Standardkompostierprozess. Die Temperatur bei der Wermikompostierung sollte 35°C, nicht überschreiten. Der optimale Temperaturbereich beträgt von 22°C bis 25°C. Für den Biochemischenprozessverlauf sind, hauptsächlich die mezophylen Bakterien verantwortlich, die Actinobakteria und Pilze. Der Feuchtigkeitsgrad des Untergrunds (Substrat) sollte sich im Bereich von 70–75%, und die Reaktion im Bereich 6,8–7,2 befinden.

## 2. Materialien und Untersuchungsverfahren

Das Untersuchungsmaterial bildeten Klärschlämme aus zwei kommunalen Kläranlagen. In einer der Kläranlagen wurde eine Kompostiertechnologie des Klärschlammes, mit Zugabe von organischer Materie in Form von Spänen (der Massenanteil von Spänen – 20%) angewandt; in der zweiten Kläranlage, wurde die Wermikompostierung gewählt. Schlammproben wurden in zwei Etappen entnommen, von jeder der zwei Kläranlagen, von Mai bis August. In der ersten Etappe wurden Schlammproben entnommen, nach der Verdichtung auf Gravitationsverdichtern und Entwässerung mittels einer Bandpresse, mit Zugabe von Polyelektrolyt. In der zweiten Etappe wurden Kompostschlammproben entnommen. Die Kompostierung mit Zugabe von Spänen wurde ohne Belüftung und ohne Umwerfung des Kompostes eingesetzt, dagegen die Kompostierung mit Einsatz von Wermikultur in Quartieren von 4 m Breite, und 100 m Länge, durchgeführt. Die Schichthöhe bei der Wermikompostierung betrug von 60 cm bis 80 cm. Sowohl die Kompostprismen, wie auch die Quartiere mit Wermikompost, waren bei je einer der zwei Kompostieranlagen lokalisiert. Für die Untersuchungen von MAK in den entnommenen Proben von Klärschlamm, vor und nach der Kompostierung, setzte man das Verfahren ein dass im Laboratorium Badań Środowiska Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych Oddział Inżynierii Procesowej Materiałów Budowlanych in Opole, ausgearbeitet wurde.

### 2.1. Untersuchungsmethoden

Lufttrockene Proben von Klärschlamm (getrocknet in 20°C), wurden zermahlen und durch ein Sieb Ø 1 mm gesiebt. So aufbereitete Schlammproben wurden Abgewogen (je ca. 5 g) und der Extraktion unterworfen, im Apparat FexIka, mit Gemischlösung von Hexan: Azeton 4:1 v/v (10 Zyklen). Folgend wurden die Proben konzentriert in der Atmosphäre von Stickstoff zum Volumen 0,5 cm<sup>3</sup> und gereinigt in Kolonnen SPE, die mit Kiesel(säure)gel gefüllt waren – nach einer Methodik, die im Laboratorium erarbeitet wurde. Die gereinigten und bis zu ca 2 cm<sup>3</sup> konzentrierten Extrakte aus Klärschlamm wurden im Gaschromatograph GC-DANI 1000, mit Flammenionisationsdetektor (FID) analysiert.

Die Analyse wurde mittels Kapillarkolonnen DB-5 (Länge 30 mm x 0,25 mm x 0,25 µm) durchgeführt.

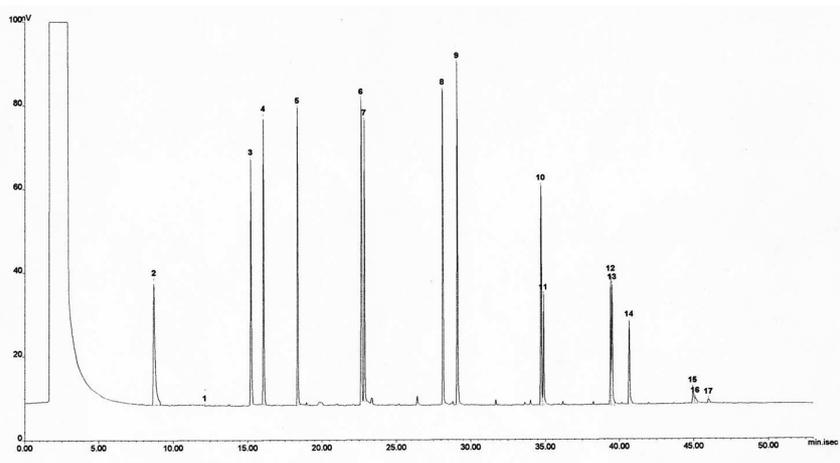
Das Temperaturprogramm des Ofens:

- 100°C über 3 Minuten, Temperaturzunahme 5°C/Min bis 300°C,
- 300°C – gehalten über 10 Minuten,
- Temperatur des Dosiergeräts 300°C,
- Temperatur des Detektors 300°C,
- Trägergasdurchfluss durch die Kolonne (Helium) – 1,0 cm<sup>3</sup>/Min.

Als Muster nutzte man eine Mischung von MAK, nach Environmental Protection Agency USA (EPA): Naphthalin (NAPH), Acenaphthylen (ACY), Acenaphthen (ACE), Fluoren (FLU), Phenanthren (PHE) Anthracen (ANT), Fluoranthen (FLA), Pyren (PYR), Benzo[a]anthracen (B[a]ANT), Chryzen (CHR), Benzo[b]-fluoranthen (B[b]FLA), Benzo[k]fluoranthen (B[k]FLA), Benzo[a]pyren (B[a]-PYR), Dibenzo[a,h]anthracen (D[a,h]ANT), Indeno[1, 2, 3-c,d]pyren (Ind[1,2,3-c,d]P), Benzo[g,h,i]perylene (B[g,h,i]PER), von einer Konzentration 500 µg/cm<sup>3</sup>.

## 2.2. Qualitätsanalyse

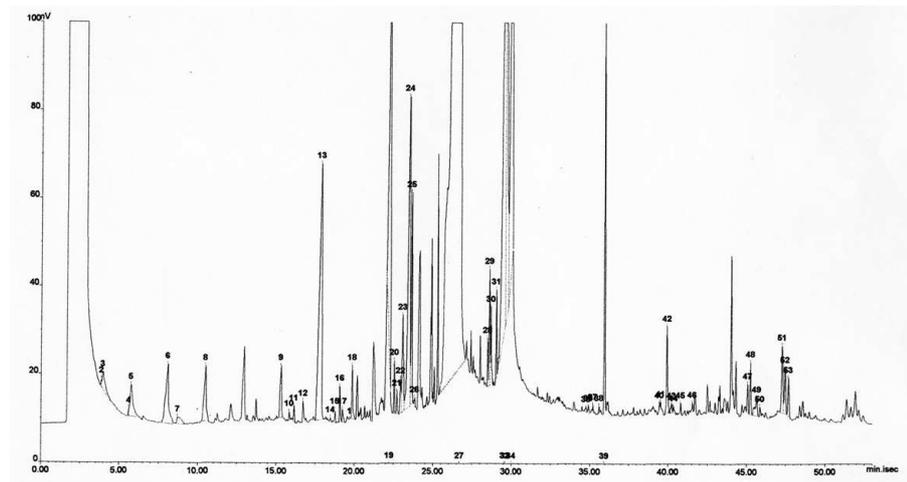
Es wurden Kalibrierkurven für eine Mischung von 16 mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffen (MAK) hergestellt. Die Retentionszeiten der untersuchten Verbindungen, wurden mit den Retentionszeiten der MAK aus dem Muster, verglichen. Auf Bild 2 ist das Chromatogramm der Mustermischung abgebildet.



Quelle: Eigene Aufbereitung.

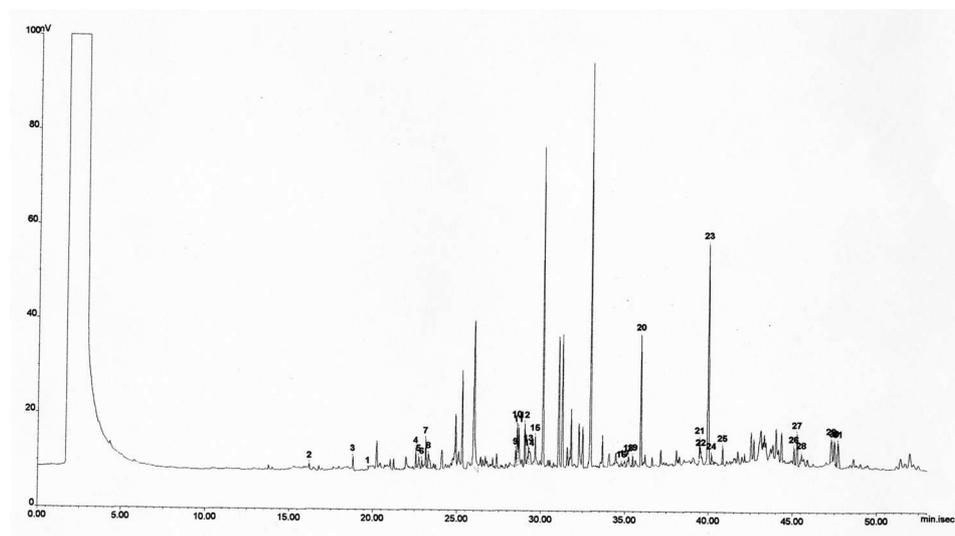
Bild 2. Chromatogramm des Kalibrierungsmusters, von einer Konzentration 50 µg/ml, einer Mischung von 16 MAK (2 – Naphthalin, 3 – Acenaphthylen, 4 – Acenaphthen, 5 – Fluoren, 6 – Phenanthren, 7 – Anthracen, 8 – Fluoranthen, 10 – Pyren, 11 – Benzo(a)anthracen, 12 – Chryzen, 13 – Benzo(b)fluoranthen, 14 – Benzo(k)fluoranthen, 18 – Benzo(a)pyren, 20 – Indeno(1, 2, 3, -c,d)pyren, 21 – Dibenzo(a,h)anthracen, 23 – Benzo(g,h,i)perylene)

Die Ergebnisse der Qualitätsuntersuchungen wurden in Tabellen 1 und 2 zusammengefasst. In den untersuchten Proben von Klärschlamm wurden alle von 16 MAK, nach EPA bestimmt.



Quelle: Wie auf Bild 2.

Bild 3. Chromatogramm einer frischen Klärschlammprobe, aus einem Kompostwerk, mit dem Schlammkompostierungsverfahren mit Zusatz von Spänen (Beispiel)



Quelle: Wie auf Bild 2.

Bild 4. Chromatogramm einer Kompostprobe, aus einem Kompostwerk, mit dem Schlammkompostierungsverfahren mit Zusatz von Spänen

Tabelle 1  
Ergebnisse der Qualitätsuntersuchungen MAK in Schlammproben, aus einem Kompostwerk, mit dem Schlammkompostierungsverfahren mit Zusatz von Spänen

Spezifikation	Das Vorkommen der einzelnen MAK in untersuchten Proben															
	NAPH	ACY	ACE	FLU	PHE	ANT	FLA	PYR	B[a]ANT	CHR	B[b]FLA	B[k]FLA	B[a]PYR	Ind[1,2,3-cd]P	D[a,h]ANT	B[g,h,i]PER
Frischer Schlamm 1	x	x	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x	x	x	
Mit Spänen kompostierter Schlamm 1		x	x	x	x	x					x	x	x	x		
Frischer Schlamm 2	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x		x	x	
Mit Spänen kompostierter Schlamm 2		x	x		x	x					x	x				
Frischer Schlamm 3	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x		x	x	
Mit Spänen kompostierter Schlamm 3			x		x	x			x	x	x					
Frischer Schlamm 4	x	x	x	x	x	x		x	x	x	x			x	x	
Mit Spänen kompostierter Schlamm 4			x		x	x		x	x	x	x			x	x	

Quelle: Eigene Aufbereitung.

Tabelle 2  
Ergebnisse der Qualitätsuntersuchungen MAK in Schlammproben, aus einem Kompostwerk, mit Wermikulturverfahren

Spezifikation	Das Vorkommen der einzelnen MAK in untersuchten Proben															
	NAPH	ACY	ACE	FLU	PHE	ANT	FLA	PYR	B[a]ANT	CHR	B[b]FLA	B[k]FLA	B[a]PYR	Ind[1,2,3-cd]P	D[a,h]ANT	B[g,h,i]PER
Frischer Schlamm 1	x	x	x		x	x		x	x	x	x	x	x			
Wermikompost 1			x		x	x		x	x	x	x	x				
Frischer Schlamm 2			x	x	x	x	x	x	x	x	x	x		x		
Wermikompost 2			x	x							x	x				
Frischer Schlamm 3	x	x	x		x	x	x	x	x	x	x	x		x		
Wermikompost 3							x	x	x	x	x					
Frischer Schlamm 4	x	x	x		x	x		x	x	x	x	x				
Wermikompost 4								x	x	x	x	x				

Quelle: Wie für Tabelle 1.

### 2.3. Qualitätsbeurteilung

Die Qualitätsbeurteilung wurde auf Grund der Vergleichung des Chromatogramms der Kalibrierungsmischlösung für 16 MAK, mit den Chromatogrammen der Extrakten, aus den einzelnen Proben. Man fertigte Kalibrierkurven für alle der 16 MAK. Aus den Gleichungen der Kalibrierkurven wurden Konzentrationen von MAK, in den untersuchten Proben berechnet, unter Berücksichtigung der Volumen der Extrakte, der Probenmasse für die Extraktion und der TM in der untersuchten Probe.

## 3. Erörterung der Ergebnissen

In den untersuchten Proben bestimmte man 16 MAK, nach EPA. Die höchsten Inhaltswerte von MAK wurden bei Proben von Frischschlamm aus dem Kompostwerk, das das Kompostierverfahren mit Zusatz von Spänen, genutzt hat. Der Summeninhalt von 16 MAK, nach EPA, betrug von 25,469 mg/kg TM bis 30,533 mg/kg TM. Im Frischschlamm der Kompostwerke mit Wermikompostierung, betrug der Inhalt von 16 MAK, 10,055 mg/kg TM bis 25,285 mg/kg TM. Die Konzentration des, am meisten toxischen Benzo(a)pyren, betrug, entsprechend für Frischschlamm, von 0,685 mg/kg TM, für die Wermikompostierung bis zu 1,295 mg/kg TM für Kompostierwerke mit Zusatz von Spänen. In beiden Fällen wurde das Vorkommen dieses Kohlenwasserstoffs in einer der untersuchten Proben festgestellt. Die summarischen Konzentrationen von 11 MAK (Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren, Fluoranthren, Pyren, Benzo[b]fluoranthren, Benzo[j]fluoranthren, Benzo[k]fluoranthren, Benzo[a]pyren, Indeno[1,2,3-c,d]pyren, Benzo[g,h,i]perylen) zugelassen betreffend der Änderung der Direktive 1986/278/EEC im kompostierten Schlamm, überschritten nicht den Grenzwert von 6 mg/kg TM Schlamm [2, 5–7, 9]. Im Wermikompost betrug die Konzentration der Summe der 11 Indikator MAK-en 2,29 mg/kg TM (Tab. 3) dagegen im Kompost mit Spänen – 3,05 mg/kg TM (Tab. 4).

Tabelle 3

*Veränderungen der MAK-Inhalte bei der Wermikompostierung von Schlamm*

MAK	Anzahl der aromatischen Kerne im Teilchen	Inhalt von MAK im rohen Schlamm [mg/kg TM]	Inhalt von MAK in der Kompostmasse (nach 30 Tagen) [mg/kg TM]	Prozentuelle Reduktion von MAK im reifen Kompost [%]
Naphtalen	2	0,36	nb*	100,0
Acenaphten	3	0,44	nb*	100,0
Acenaphtylen	3	0,20	0,07	65,0
Fluoren	3	0,03	0,02	33,3
Phenathren	3	1,05	0,04	96,2
Anthracen	3	0,39	0,03	92,3

Forts. Tab. 3

MAK	Anzahl der aromatischen Kerne im Teilchen	Inhalt von MAK im rohen Schlamm [mg/kg TM]	Inhalt von MAK in der Kompostmasse (nach 30 Tagen) [mg/kg TM]	Prozentuelle Reduktion von MAK im reifen Kompost [%]
Fluoranthren	4	0,26	0,12	53,8
Pyren	4	0,73	0,43	41,1
Benzo[a]anthracen	4	0,19	0,15	21,1
Chryzen	4	0,53	0,21	60,4
Benzo[b]fluoranthren	5	4,88	1,02	79,1
Benzo[k]fluoranthren	5	3,50	0,66	81,1
Benzo[a]pyren	5	0,17	nb*	100,0
Indeno[1, 2, 3-c,d]pyren	6	4,53	nb*	100,0
Dibenzo[a,h]anthracen	6	nb*	nb*	–
Benzo[g,h,i]perylen	6	nb*	nb*	–
∑ 16 MAK, nach EPA	–	17,26	2,76	84,0
∑ 11, nach Änderungsvorschlag der Direktive 1986/278/EEC	–	15,59	2,29	76,1

nb\* – nicht bestimmt.

Quelle: Wie für Tabelle 1.

Tabelle 4

Veränderungen der MAK-Inhalte bei der Wermikompostierung von Schlamm

MAK	Anzahl der aromatischen Kerne im Teilchen	Inhalt von MAK im rohen Schlamm [mg/kg TM]	Inhalt von MAK in der Kompostmasse (nach 30 Tagen) [mg/kg TM]	Prozentuelle Reduktion von MAK im reifen Kompost [%]
Naphtalen	2	1,32	nb*	100,0
Acenaphten	3	4,76	0,06	98,7
Acenaphtylen	3	0,45	0,29	35,6
Fluoren	3	0,23	0,08	65,2
Phenathren	3	1,36	0,45	66,9
Anthracen	3	1,35	0,32	76,3
Fluoranthren	4	0,14	0,00	100,0
Pyren	4	0,67	0,21	68,7
Benzo[a]anthracen	4	0,42	0,06	85,7
Chryzen	4	0,61	0,26	57,4
Benzo[b]fluoranthren	5	0,77	0,66	14,3
Benzo[k]fluoranthren	5	0,97	0,36	62,9
Benzo[a]pyren	5	0,32	0,13	59,4
Indeno[1, 2, 3-c,d]pyren	6	4,70	1,10	76,6
Dibenzo[a,h]anthracen	6	8,43	1,26	85,9
Benzo[g,h,i]perylen	6	1,61	nb*	100,0

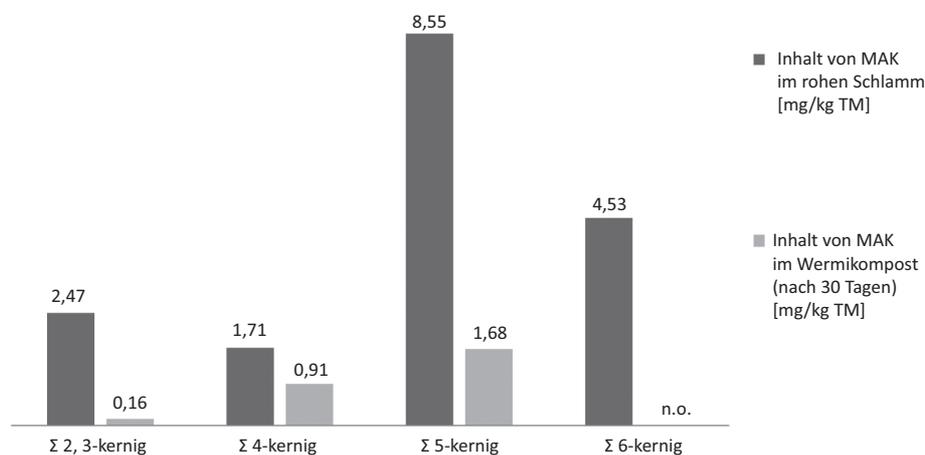
Forts. Tab. 4

MAK	Anzahl der aromatischen Kerne im Teilchen	Inhalt von MAK im rohen Schlamm [mg/kg TM]	Inhalt von MAK in der Kompostmasse (nach 30 Tagen) [mg/kg TM]	Prozentuelle Reduktion von MAK im reifen Kompost [%]
$\Sigma$ 16 MAK, nach EPA	–	28,12	5,24	81,4
$\Sigma$ 11 MAK nach Änderungsvorschlag der Direktive 1986/278/EEC	–	15,53	3,05	71,3

nb\* – nicht bestimmt.

Quelle: Wie für Tabelle 1.

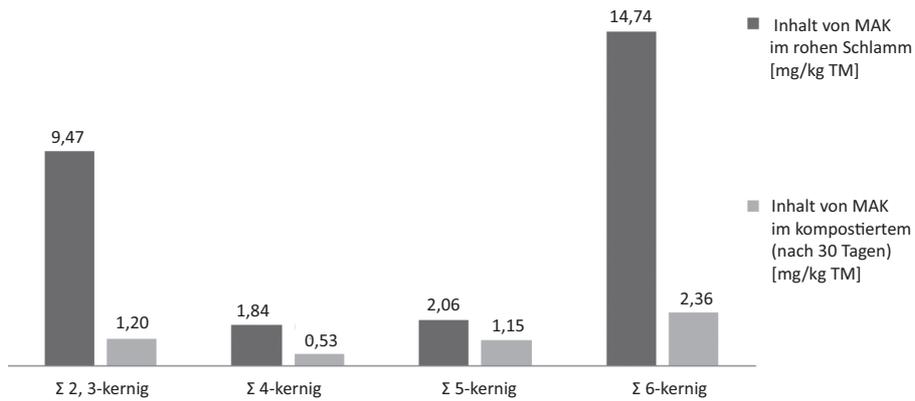
Es wurde eine beträchtliche Abnahme der Inhalte der untersuchten MAK im kompostierten Schlamm festgestellt. In beiden Fällen notierte man eine Reduktion der Inhalte der  $\Sigma$  16 MAK, von 81,4%, für den Kompost mit Spänen, bis zu 84,0% für Wermikompost, und  $\Sigma$  11 MAK von 71,3% für den Kompost mit Spänen und 76,1% für Wermikompost. Nach Literaturdaten aus dem Jahre 2008 [5], konnte man eine Abnahme der Konzentrationen von MAK, im Kompostierprozess, bis zu 84,0% feststellen der Degradierungsgrad hängt, im großen Maß von der Temperatur ab. Nach Siebieska, Siedłko [5], kann man, durch den Kompostierungsprozess von Klärschlämmen in Prismen, die zyklisch belüftet waren, eine Reduzierung der MAK Inhalte, im Verhältnis zur ursprünglichen Konzentration, bis zu 90%, erreichen,



Quelle: Wie in Bild 2.

Bild 5. Konzentration der einzelnen MAK Gruppen (Gruppierung auf Grund der Anzahl von Kernen im Teilchen) im rohen Klärschlamm und im Wermikompost

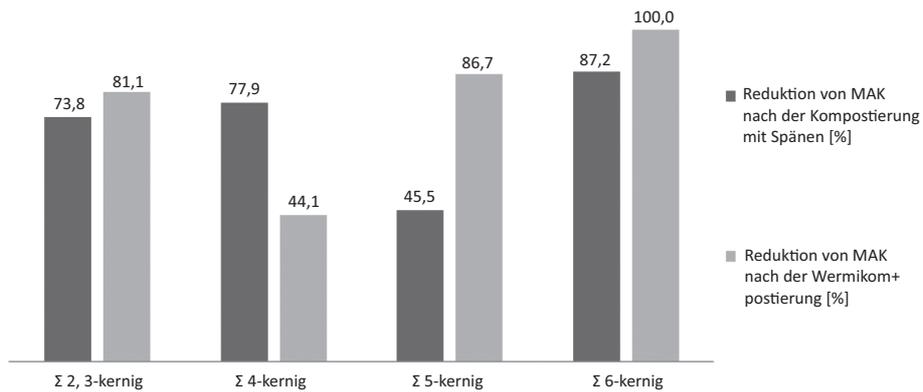
Im Klärschlamm aus Klärwerken stellte man eine Deversität, bereffend der Anzahl der Kerne im Teilchen. Im Klärwerk wo Späne der Kompostierung zugegeben wurde, stellte man die höchste Konzentration, für Kohlenwasserstoffe, mit 5 Kernen im Teilchen – 8,55 mg/kg TM (Bild 5), fest. Im zweiten Werk, erreichten die höchsten MAK-Konzentrationen im Schlamm, die 6-Kernekohlenwasserstoffe – 14,74 mg/kg TM und die 2, 3-Kernigen – 9,47 mg/kg TM (Bild 6).



Quelle: Wie auf Bild 2.

Bild 6. Konzentrationen der einzelnen Gruppen von MAK (Gruppierung auf Grund der Anzahl der Kerne im Teilchen) im rohen Schlamm und im Kompost nach der der Kompostierung mit Spänen

Die größte Abnahme für die einzelnen MAK-Gruppen, wurde für 6-kernige Kohlenwasserstoffe festgestellt (87,2%, für die Kompostierung mit Spänen, und 100% – für die Methode der Wermikompostierung).



Quelle: Wie auf Bild 2.

Bild 7. Vergleich der Degradierungsgrade verschiedener MAK Gruppen im Klärschlamm, für zwei Kompostiermethoden

Bei der Wermikompostierung wird die Probe durch eine Zugabe, nicht verdünnt z.B. Späne, der im ersten Fall 20% betrug. Man kann also annehmen, dass für die Wermikompostierung ein höherer Grad der Reduzierung von MAK erreicht wird.

#### 4. Resümee

Die durchgeführten Analysen bestätigten Ähnliche Untersuchungen, die von: C. Rosik-Dulewska, T. Ciesielczuk, U. Karwaczyńska [10] und P. Oleszczuk [14], durchgeführt wurden, dass der Kompostierprozess einen wesentlichen Einfluss auf die Reduzierung von mehrkernigen, aromatischen Kohlenwasserstoffe, in Klärschlämmen hat. Nach 30-tägiger Kompostierung wurden die Konzentrationen der  $\Sigma$  16 MAK um 80% reduziert. Die Veränderung der Konzentrationen  $\Sigma$  11 MAK, nach dem Änderungsvorschlag der Direktive 1986/278/EEC, wurde untersucht und man hat keine Überschreitung des zulässigen Werts von 6 mg/kg TM Schlamm, festgestellt. Die Konzentrationen der oben genannten Verbindungen, in den untersuchten Proben betragen: 2,29 mg/kg TM Schlamm für die Wermikompostierung und 3,05 mg/kg TM Schlamm, für Komposte mit Spänen. Auf Grund der durchgeführten Untersuchungen, kann man feststellen, dass die Kompostierungsprozesse der Klärschlämme, können im maßgeblichen Grad, die Inhalte der gefährlichen Verbindungen, aus der Gruppe: mehrkernige aromatische Kohlenwasserstoffe, begrenzen. Der Wermikompostierungsprozess, verläuft in niedrigeren Temperaturen ab – aus Gründen der Wermikultur, deren Lebensdauer abnimmt wenn die Temperatur 35°C überschreitet. Die organischen Verbindungen unterliegen dem Zerfallprozess, in dem Bakterien, Actinomycetaes und Pilze, teil nehmen [10, 15]. Im laufe der Analysen wurde festgestellt, das der kalifornische Regenwurm (*Eisenia fetida*), zur Beseitigung von organischen Verunreinigungen genutzt werden kann- in dem die mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffe – aus Böden [16–18]. Dieser Regenwurm hat enorme Potentiale, im Bereich der Reduktion von Verbindungen, sogar der, so widerstandsfähig gegen Degradierung, wie das Benzo(a)pyren; was auch die vorgestellten Untersuchungsergebnisse beweisen. Mehrere Enzyme die sich im Verdauungskanal der Regenwürmer befinden, gemeinsam mit den Mikroorganismen aus dem Kompostmaterial beeinflussen die Intensivität des Zerfallprozesses der organischen Materie. Zusätzlich beeinflussen diese Organismen positiv die Belüftung der Bodenstruktur und des Wermikomposts in dem sie leben, und stellen vorteilhafte Verhältnisse für die Degradierung der schwer zerfallenden Verbindungen dar [16–18].

Im laufe der Untersuchungen konnte man auch fest stellen, das beide Kompostierungsmethoden im beträchtlichem Maße, auch die Inhalte von mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffen reduzieren, von ca 45% für 4–5-kernige bis zu fast 100%, für 6-kernige im Verfahren der Wermikompostierung.

## Literatura/Literaturverzeichnis

- [1] Larsen S.B., Karakashev D., Angelidaki I., Schmidt J.E., *Ex-situ bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludge*, „Journal of Hazardous Materials” 2009, Vol. 164, s. 1568–1572.
- [2] Siebielska I., *Analiza porównawcza metod ekstrakcji wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych z osadów ściekowych*, „Ochrona Środowiska” 2008, nr 1, s. 51–54.
- [3] Khadhari S., Higashi T., Hamdi H., Matsuyama S., Charef A., *Distribution of 16 EPA-priority polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sludges collected from nine Tunisian wastewater treatment plants*, „Journal of Hazardous Materials” 2010, Vol. 183, s. 98–102.
- [4] Poluszyńska J., Bożym M., Sławińska I., Narolska J., *Wpływ różnych metod stabilizacji osadów ściekowych na zawartość wybranych związków organicznych*, Opole 2010. Praca statutowa ICiMB OIPMB.
- [5] Siebielska I., Sidelko R., *Wpływ czasu trwania fazy gorącej kompostowania na usuwanie WWA*, [w:] *Polska inżynieria środowiska pięć lat po wstąpieniu do Unii Europejskiej*, t. 1, red. J. Ozonka, M. Pawłowska, Lublin 2009, s. 281–287.
- [6] Langenkamp H., Part P., Erhardt W., Pruess A., *Organic Contaminants in Sewage Sludge for Agricultural Use*, Report European Commission, Joint Research Centre, Soil and Waste Unit, 2005, [http://ec.europa.eu/environment/waste/sludge/presentations/11\\_pruess.pdf](http://ec.europa.eu/environment/waste/sludge/presentations/11_pruess.pdf) (20.01.2012).
- [7] Vácha R., Vysloužilová M., Horváthová V., Čechmánková J., *Recommended maximum contents of persistent organic pollutants in sewage sludge for application on agricultural soils*, Research Institute for Soil and Water Conservation, Prague 2006.
- [8] Kranert M., Hafner G., Berkner I., Erdin E., *Compost from sewage sludge – a product with quality assurance system*, Water Practice & Technology © IWA Publishing 2008 | doi:10.2166/wpt.2008.008; <http://www.iwaponline.com/> (20.01.2012).
- [9] Hua L., Wu W., Liu Y., *Effect of Composting on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Removal in Sewage Sludge*, „Water Air Soil Pollution” 2008, Vol. 193, s. 259–267.
- [10] Kiprian K., Ligus G., Narolska J., Nolepa A., Poluszyńska J., Sławińska I., Janeta J., *Analiza i warunki stosowania technologii przeróbki i unieszkodliwiania osadów ściekowych*, Opole 2010. Praca w ramach projektu: Pomoc techniczna dla sektora środowiska.
- [11] Rosik-Dulewska C., Ciesielczuk T., Karwaczyńska U., *Rozkład wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w procesie dojrzewania kompostu*, „Rocznik Ochrona Środowiska” 2009, t. 11, s. 133–142.
- [12] Nolepa A., Bożym M., Głodek E., Sładeczek F., *Wariantowa koncepcja unieszkodliwiania odpadów biodegradowalnych ze zmieszanych odpadów komunalnych do zastosowania na miejskim składowisku odpadów komunalnych w Opolu*, Opole 2009. Sprawozdanie ICiMB.
- [13] Kalisz L., Kaźmierczuk M., Sałbut J., Nechay A., Szyprowska E., *Wykorzystanie dżdżownic do przetwarzania osadów stabilizowanych tlenowo*, Instytut Ochrony Środowiska, Warszawa 2000.

- [14] O l e s z c z u k P., *Changes of polycyclic aromatic hydrocarbons during composting of sewage sludge with chosen physic-chemical properties and PAHs content*, „Chemosphere” 2007, No. 67, s. 582–591.
- [15] W a l k o w i a k A., Wpływ dżdżownic o określonej masie jednostkowej na zawartość materii organicznej w podłożu, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, Olsztyn, [http://www.profuturo.agh.edu.pl/pliki/REFERATY\\_IKKMU/ISr\\_PDF/WALKOWIAK\\_Andrzej.pdf](http://www.profuturo.agh.edu.pl/pliki/REFERATY_IKKMU/ISr_PDF/WALKOWIAK_Andrzej.pdf) (20.01.2012).
- [16] C o n t r e r a s - R a m o s S.M., A l v a r e z - B e r n a l D., D e n d o o v e n L., *Characteristics of earthworms (Eisenia fetida) in PAHs contaminated soil amended with sewage sludge or vermicompost*, „Applied Soil Ecology” 2009, Vol. 41, s. 269–276.
- [17] G o m e z - E y l e s K.L., S i z m u r T., C o l l i n s C.D., H o d s o n M.E., *Effects of biochar and the earthworm Eisenia fetida on the bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons and potentially toxic elements*, „Environmental Pollution” 2011, Vol. 159, s. 616–622.
- [18] E i j s a c k e r s H., B r u g g e m a n J., H a r m s e n J., D e K o r t T h., S c h a k e l A., *Colonization of PAH-contaminated dredged sediment by earthworms*, „Applied Soil Ecology” 2009, Vol. 43, s. 216–225.

JOANNA POLUSZYŃSKA

BIODEGRADATION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS  
(PAHS) DURING COMPOSTING OF SEWAGE SLUDGE

**Keywords:** sewage sludge, composting, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), biodegradation.

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) belong to toxic, mutagenic and carcinogenic group of organic compounds in sewage sludge. Landfill deposition is the one of the most popular method of the sewage sludge utilization. Because of law restrictions for sewage sludge using the different method of utilization must be used. composting is the one of most interesting method. The process cause sewage sludge hygienization and stabilization. Some of the organic micropollutants, such as Polycyclic Aromatic Hydrocarbons are being biodegraded during composting. After fulfilling the quality requirements the compost can be used in agriculture. The Union Directive Project 1986/278/EEC is about to introduce limits of the  $\Sigma$  11 PAHs contents in sewage sludge. In this work a degradation rate of PAHs for two different composting process are presented.