



Stymulacja rozkładu 3-pierścieniowych WWA podczas fermentacji osadów ściekowych

Maria Włodarczyk-Makula^{}, Bartłomiej Macherzyński^{**}*
^{}Politechnika Częstochowska*

*^{**}Uniwersytet Kardynała Stefana Wyszyńskiego w Warszawie*

1. Wstęp

Osady ściekowe wydzielane podczas oczyszczania ścieków zarówno komunalnych jak i przemysłowych zawierają znaczne ilości związków organicznych, w tym także wielopierścieniowych węglowodórów aromatycznych (WWA) (Bień & Wystalska 2011, Jędrzak 2008, Sadecka i in. 2011, Włodarczyk-Makula 2007). Do najczęściej stosowanych procesów przeróbki osadów należą procesy odwadniania i stabilizacja biologiczna lub chemiczna. Głównym celem przeróbki osadów ściekowych jest rozkład związków organicznych, zmniejszenie objętości osadów, przygotowanie do dalszej przeróbki, wykorzystania lub zagospodarowania (Bień & Wystalska 2011, Dymaczewski i in. 2001, Kalders i in. 2010, Macherzyński & Włodarczyk-Makula 2015). Cennym pod względem energetycznym produktem stabilizacji beztlenowej jest metan (Gazda i in. 2012, Kardos i in. 2011, Myszograj 2011, Szaflik i in. 2014, Pawłowska & Siepak 2009).

Obecność WWA w osadach wydzielonych ze ścieków miejskich wielokrotnie zostało potwierdzone w literaturze (Bernacka & Pawłowska 2000, Hua i in. 2008, Khadhar i in. 2010, Park i in. 2009, Barret i in. 2010, Bernal-Martinez i in. 2005, Bernal-Martinez i in. 2009). WWA są związkami hydrofobowymi. Wprawdzie słabo rozpuszczają się w wodzie, ale obecność np. substancji powierzchniowo czynnych co jest charakterystyczne dla ścieków bytowo-gospodarczych, wpływa na zwią-

szenie ich rozpuszczalności. Ponadto dobrze rozpuszczają się w tłuszczach, olejach oraz rozpuszczalnikach organicznych. WWA są związkami wykazującymi silne powinowactwo do cząstek stałych, zatem w układzie dwufazowym ścieki-osady ściekowe, występują przede wszystkim w formie zaadsorbowanej na cząstkach stałych. Występują także w cieczach osadowych, co zwykle jest pomijane w literaturze, z wyjątkiem badań autorskich zapoczątkowanych w Politechnice Częstochowskiej (Macherzyński & Włodarczyk-Makuła 2011, Macherzyński & Włodarczyk-Makuła 2015, Macherzyński i in. 2014, Włodarczyk-Makuła 2010). Podczas fermentacji metanowej zachodzą wielokierunkowe przemiany WWA takie jak bioakumulacja, ulatnianie, reakcje z innymi składnikami, adsorpcja/desorpcja oraz biodegradacja (Christensen i in. 2004, Bernal-Martinez i in. 2005). Z uwagi na fakt, że procesy te zachodzą równocześnie, wyniki badań opisane w literaturze są często rozbieżne. Dla przykładu przedstawione są wyniki badań, które potwierdzają, że podczas beztlenowej stabilizacji zachodzi biodegradacja WWA (Christensen i in. 2004, Li i in. 2008) jak i takie, które wskazują na silną sorpcję utrudniającą przemiany biologiczne (Chang i in. 2002). Skuteczność i szybkość biodegradacji WWA zależy od struktury oraz od warunków środowiska tzn. odczynu, temperatury, obecności mikroorganizmów zdolnych do rozkładu tych związków, łatwo przyswajalnego źródła węgla, obecności lub brak akceptorów elektronów oraz inhibitorów i stymulatorów przemian metabolicznych mikroorganizmów (Barret i in. 2010).

2. Cel badań

Celem badań było określenie stopnia degradacji WWA w osadach komunalnych i w mieszaninie osadów komunalnych z koksowniczymi podczas procesu fermentacji. Zmiany ilościowe WWA analizowano równoległe w osadach ściekowych oraz w cieczach nadosadowych, co pozwoliło na zbilansowanie WWA w obu fazach.

3. Metodyka badań

3.1. Substraty

Badania prowadzono z wykorzystaniem osadów pobranych z oczyszczalni miejskiej oraz z oczyszczalni zakładowej. Do badań technologicznych z oczyszczalni ścieków miejskich pobierano osady komu-

nalne (surowe, nadmierne) przeznaczane do fermentacji w warunkach technicznych oraz osady przefermentowane (do zaszczerpienia). Osady koksownicze pobrano z osadnika wtórnego biologicznej oczyszczalni eksploatowanej na terenie koksowni.

3.2. Badania technologiczne

Badania fermentacji prowadzono w szklanych reaktorach porcyjowych przy ograniczonym dostępie światła z możliwością pomiaru ciśnienia biogazu. Proces prowadzono w termostacie w stałej temperaturze na poziomie $37 \pm 2^\circ\text{C}$. Do badań fermentacji przygotowano: osady komunalne (wstępne osady kontrolne K) oraz mieszaninę osadów komunalnych z koksowniczymi w proporcji 20:1 (osady badane B). Proporcja ta odpowiada ilości osadów koksowniczych jakie nie wpływają negatywnie na efektywność procesu fermentacji. Zarówno w osadach jak i cieczach nadosadowych oznaczano wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne przed procesem fermentacji oraz po jego zakończeniu. Na podstawie zawartości WWA w osadach ściekowych w odniesieniu do suchej masy oraz stężeń w cieczach nadosadowych wyznaczono bilans masowy WWA. Do określenia istotności zmian WWA w fazie stałej i cieczach nadosadowych wykorzystano test *t-Studenta*. Poziom ufności przyjęto na poziomie 0,95. Liczba określająca stopień swobody wyniosła 3, dla tego parametru wartość teoretyczna rozkładu *t-Studenta* t_d wyniosła 2,776.

3.3. Metodyka analityczna oznaczania WWA

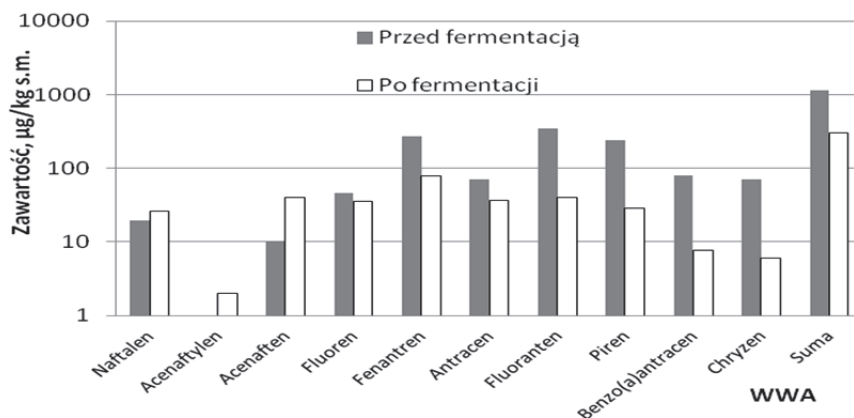
Do badań pobierano 10 g odwirowanych osadów ściekowych oraz 500 cm^3 cieczy nadosadowych. Wydzielenie matrycy organicznej z osadów realizowano w procesie sonolizy z wykorzystaniem mieszaniny rozpuszczalników cykloheksanu i dichlorometanu (5:1 v/v). Związki organiczne wydzielano z cieczy osadowych podczas ekstrakcji ciecz-ciecz z dodatkiem metanolu, cykloheksanu i dichlorometanu (20:5:1 v/v/v). Oddzielanie ekstraktów od cieczy odbywało się w rozdzielaczu szklanym. Do wyizolowania analitów z ekstraktów od równocześnie wyekstrahowanych innych substancji organicznych używano żelu krzemionkowego. Oczyszczone ekstrakty zatężano w strumieniu azotu. Oznaczenia wykonywano przy użyciu chromatografu gazowego sprzężonego ze spektrometrem mas (model GC800/MS800 firmy Fisons). Ilościowo oznaczono 2-pierścieniowy naftalen, 3-pierścieniowe węglowodory takie

jak acenaftylen, acenaften, fluoren, fenantren, antracen oraz 4-pierścieniowe: fluoranten, piren, benzo(a)antraceni i chryzen.

4. Wyniki badań i dyskusja

4.1. Zmiany zawartości WWA w osadach ściekowych

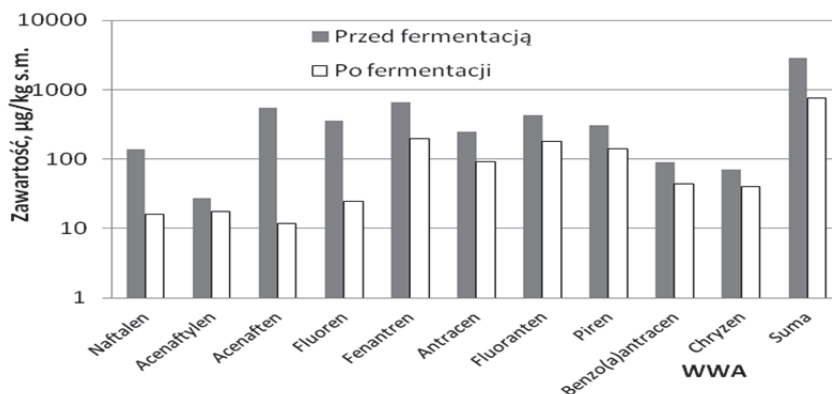
Wyniki oznaczeń jakościowo-ilościowych poszczególnych WWA podczas kofermentacji osadów kontrolnych przedstawiono na rysunku 1. Sumaryczna początkowa zawartość 10 WWA w osadach kontrolnych wynosiła 1162 $\mu\text{g}/\text{kg}$ s.m. Po procesie fermentacji sumaryczna zawartość analizowanych WWA w osadach była 4-krotnie mniejsza i wynosiła 302 $\mu\text{g}/\text{kg}$ s.m. W osadach kontrolnych po procesie fermentacji odnotowano mniejsze zawartości analizowanych WWA w porównaniu z początkowymi z wyjątkiem naftalenu, acenaftalenu oraz acenaftenu czyli najbardziej lotnych węglowodorów. Wzrost tych związków mógł być spowodowany rozpadem innych węglowodorów o bardziej rozbudowanej strukturze.



Rys. 1. Zmiany stężeń poszczególnych WWA w osadach kontrolnych – K

Fig. 1. Changes of individual PAHs concentration in control sewage sludge – K

W mieszaninie osadów komunalnych z koksowniczymi sumaryczna zawartość 10 WWA wynosiła 2872 $\mu\text{g}/\text{kg}$ s.m. Podczas fermentacji odnotowano 73% ubytek sumarycznej ilości WWA (rys. 2). W tym przypadku stężenia wszystkich węglowodorów po procesie fermentacji były mniejsze od początkowych.

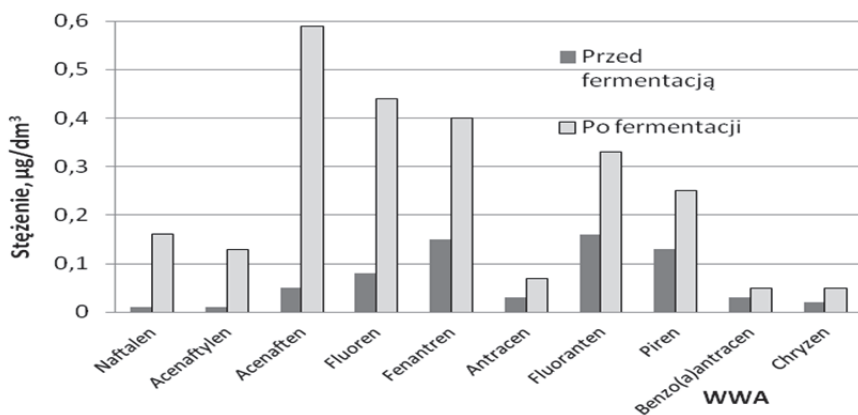


Rys. 2. Zmiany stężeń poszczególnych WWA w osadach badanych – B
Fig. 2. Changes of individual PAHs concentration in examined sewage sludge –B

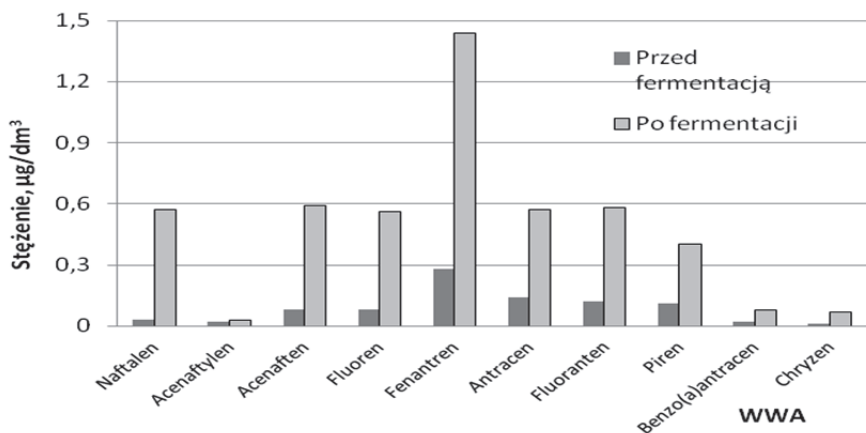
4.2. Zmiany stężeń WWA w cieczach nadosadowych

Stężenie dziesięciu WWA w cieczach nadosadowych wydzielonych z osadów kontrolnych przed procesem fermentacji wynosiło $0,7 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Po 16-dobowej fermentacji nastąpił prawie 4-krotny wzrost ilości WWA w cieczach nadosadowych do wartości $2,5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Zmiany stężeń WWA w cieczach nadosadowych z kontrolnych osadów ściekowych przedstawiono na rysunku 3.

Wartości oznaczonych stężeń poszczególnych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w cieczach nadosadowych wydzielonych z mieszaniny osadów komunalnych z osadami koksowniczymi przedstawiono na rysunku 4. Przed procesem sumaryczne stężenie 10 WWA w cieczach nadosadowych wynosiło $0,9 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Po procesie kofermentacji nastąpił wzrost stężeń wszystkich oznaczanych węglowodorów, a w najwyższym stężeniu oznaczono fenantren, którego stężenie wzrosło ponad 5-krotnie.



Rys. 3. Zmiany stężeń poszczególnych WWA cieczech nadosadowych – K
Fig. 3. Changes of individual PAHs concentration in supernatant – K



Rys. 4. Zmiany stężeń poszczególnych WWA cieczech nadosadowych – B
Fig. 4. Changes of individual PAHs concentration in supernatant – B

4.3. Bilans WWA

Bilans WWA dla osadów kontrolnych przedstawiono w tabeli 1. Podczas fermentacji osadów kontrolnych ilość WWA w jednostkowej objętości zmalała z 22,59 do 6,91 μg . W osadach ściekowych nastąpił zatem ubytek ilości WWA podczas fermentacji na poziomie 15,68 μg . Uwzględniając oddzielnie fazę stałą i ciekłą osadów, odnotowano ubytek WWA w fazie stałej przy wzroście stężenia tych związków w fazie ciekłej. Ubytek ten jednak nie bilansuje się ze wzrostem, gdyż ubytek wynosił 17,42 μg a wzrost – 1,74 μg . Przed procesem fermentacji w osadach zawartość 10 WWA wynosiła 21,93 μg , natomiast po procesie – 4,51 μg . W cieczach nadosadowych natomiast początkowa ilość WWA wynosiła 0,66 μg , a końcowa – 2,4 μg .

Tabela 1. Bilans masowy WWA w osadach i cieczach nadosadowych przed i po procesie fermentacji dla osadów kontrolnych (K)

Table 1. Mass balance of PAHs in the sewage sludge and supernatant before and after the fermentation process for control sewage sludge (K)

Ilość pierścieni	WWA	Przed fermentacją, μg		Po fermentacji, μg		Ubytek
		Osady	Ciecze	Osady	Ciecze	
2	Naftalen	0,37	0,01	0,40	0,16	–
3	Acenaftylen	0,00	0,01	0,03	0,12	–
	Acenaften	0,20	0,05	0,59	0,57	–
	Fluoren	0,86	0,08	0,53	0,43	–
	Fenantren	5,19	0,15	1,17	0,39	3,78
	Antracen	1,33	0,03	0,55	0,07	0,74
4	Fluoranten	6,55	0,15	0,60	0,32	5,78
	Piren	4,56	0,13	0,43	0,24	4,02
	Benzo(a)antracen	1,53	0,03	0,12	0,05	1,39
	Chryzen	1,34	0,02	0,09	0,05	1,22
Suma 10 WWA		21,93	0,66	4,51	2,40	15,68

Bilans masy WWA dla mieszaniny osadów komunalnych z koksowniczymi (B) przedstawiono w tabeli 2. Z bilansu masy wynika, że w fazie stałej przed kofermentacją zawartość 10 WWA była na poziomie 50,03 μg , a po procesie kofermentacji – 12,00 μg . Zatem ubytek węglowodorów w fazie stałej wynosił 38,03 μg . W cieczach nadosadowych po fermentacji odnotowano zwiększoną ilość WWA o 3,90 μg w porównaniu z zawartością początkową. Uwzględniając obie fazy ubytek WWA był na poziomie 34,13 μg . Wskazuje to na możliwość degradacji analizowanych węglowodorów w przyjętych warunkach doświadczenia. Stopień degradacji WWA w tym przypadku był większy niż w przypadku osadów kontrolnych (komunalnych). Dotyczyło to naftalenu i węglowodorów 3-pierścieniowych. Ubytek pozostałych węglowodorów w mieszaninie osadów z udziałem koksowniczych był mniejszy niż bez ich udziału.

Tabela 2. Bilans masowy WWA w osadach i cieczach nadosadowych przed i po procesie fermentacji dla osadów badanych (B)

Table 2. Mass balance of PAHs in the sewage sludge and supernatant before and after the fermentation process for examined sewage sludge (B)

Ilość pierścieni	WWA	Przed fermentacją, μg		Po fermentacji, μg		Ubytek
		Osady	Ciecze	Osady	Ciecze	
2	Naftalen	2,42	0,03	0,25	0,55	1,65
3	Acenaftylen	0,48	0,02	0,27	0,03	0,20
	Acenaften	9,46	0,07	0,19	0,57	8,77
	Fluoren	6,21	0,08	0,38	0,54	5,37
	Fenantren	11,53	0,27	3,11	1,40	7,29
	Antracen	4,33	0,13	1,43	0,55	2,48
4	Fluoranten	7,45	0,11	2,85	0,56	4,15
	Piren	5,36	0,10	2,19	0,39	2,88
	Benzo(a)antracen	1,57	0,02	0,69	0,08	0,82
	Chryzen	1,22	0,01	0,64	0,07	0,52
Suma 10 WWA		50,03	0,84	12,00	4,74	34,13

Zmiany stężenia WWA w osadach ściekowych, jak i cieczach nadosadowych odnotowane w badaniach wskazują, że podczas fermentacji osadów ściekowych występuje biodegradacja tych związków. Odnotowano ubytek większości analizowanych węglowodorów. Większy ubytek WWA podczas fermentacji odnotowano w przypadku obecności osadów koksowniczych. Zatem te osady mogły zawierać mikroorganizmy zdolne do biodegradacji WWA. Takimi mikroorganizmami są archeany metanogenne, które wykazują zdolność degradacji węglowodorów (Anielak 2013). Mikroorganizmy te zasiedlające osady koksownicze rozwijały się w obecności WWA i dlatego były przystosowane do enzymatycznych przemian tych związków. Wzrost natomiast stężenia niektórych węglowodorów może świadczyć o desorpcji tych związków z osadów do cieczy nadosadowych, w tym także o uwalnianiu, wcześniej zaabsorbowanych związków, w komórkach mikroorganizmów. Zarówno w osadach jak i cieczach nadosadowych wyniki obliczeń wskazują, że dla większości węglowodorów odnotowane zmiany zawartości w osadach i cieczach były istotne pod względem statystycznym. Wyjątkiem był benzo(a)antracen w osadach kontrolnych dla którego obliczona wartość t_d nie przekraczała wartości charakterystycznej dla testu *t-Studenta*.

Opisane w literaturze badania zmian ilościowych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych dotyczą przede wszystkim osadów z oczyszczalni miejskich. Wyniki badań zawartości WWA w osadach koksowniczych są nieliczne. Zawartość WWA w osadach wydzielonych podczas oczyszczania ścieków koksowniczych na terenie Chin sięgała 4490 mg/kg (Zhang i in. 2012). We wcześniejszych badaniach autorów oznaczone zawartości WWA były mniejsze i przyjmowały wartości od kilku μg do kilkuset mg/kg s.m. Sumaryczna zawartość 16 WWA w osadach sięgała 740 mg/kg s.m. natomiast w cieczach nadosadowych 17 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ (Włodarczyk-Makuła 2007, Włodarczyk-Makuła 2010).

Jak wspomniano na wstępie w osadach przefermentowanych oznacza się zarówno wyższe jak i niższe zawartości WWA niż przed procesem. Przykładowo w badaniach prowadzonych przez Bernal-Martinez i in. zawartość 13 WWA w osadach ściekowych podczas fermentacji wzrosła o 1,8 mg/kg (Bernal-Martinez i in. 2005). Wyniki innych badań wskazują na obniżenie zawartości tych związków w osadach o 1,1 mg/kg i w cieczach nadosadowych (w zakresie 48-51% zawartości początkowej) (Bernal-Martinez i in. 2009). Rozbieżności te wynikają ze

zmiennego składu chemicznego osadów, różnych warunków procesowych oraz zróżnicowanej aktywności mikroorganizmów zdolnych do biodegradacji WWA.

5. Wnioski

Na podstawie wyników badań przeprowadzonych w ustalonych warunkach można sformułować następujące wnioski:

- Bilans masy w odniesieniu do jednostkowej objętości osadów świadczy o degradacji tych związków podczas fermentacji metanowej osadów komunalnych i ich mieszaniu z koksowniczymi.
- Wykazano, że dodatek osadów koksowniczych stymulował degradację naftalenu i 3-pierścieniowych WWA, gdyż ubytek tych związków był większy w obecności tych osadów niż bez ich udziału.
- Możliwy jest wzrost stężenia WWA w cieczach osadowych po procesie fermentacji co może mieć znaczenie w przypadku zwracania tych cieczy do ciągu oczyszczania ścieków.

Pracę zrealizowano w ramach BS-PB-402-301/11

Literatura

- Anielak, A. (2013). *Czy archeany najstarsze mikroorganizmy świata mogą współtworzyć nowoczesne systemy oczyszczania?* Materiały konferencyjne „Gospodarka wodno-ściekowa i odpadowa miast i wsi” Wyższa Szkoła Zarządzania Środowiskiem w Tucholi, 7-8.
- Barret, M., Carrere, H., Delgadillo, L., Patureau, D. (2010). PAH fate during the anaerobic digestion of contaminated sludge: Do bioavailability and/or cometabolism limit their biodegradation? *Water Research*, 44, 3797-3806.
- Bernal-Martinez, A., Carrere, H., Patureau, D., Delgenes, J.P. (2005). Combining anaerobic digestion and ozonation to removal PAH from urban sludge. *Process Biochemistry*, 40, 3244-3250.
- Bernal-Martinez, A., Patureau, D., Delgenes, J.P., Carrere, H. (2009). Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) during anaerobic digestion with recirculation of ozonated digested sludge. *Journal of Hazardous Materials*, 162, 1145-1150.
- Bernacka, J., Pawłowska, L. (2000). *Substancje potencjalnie toksyczne w osadach z komunalnych oczyszczalni ścieków*. Warszawa: Instytut Ochrony Środowiska.

- Bień, J., Wystalska, K. (2011). *Osady Ściekowe. Teoria i praktyka*. Częstochowa: Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej.
- Chang, B., Shiung, L., Yuan, S. (2002). Anaerobic biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbon in soil. *Chemosphere*, 48, 717-724.
- Christensen, N., Batstone, D.J., He, Z., Angelidaki, I., Schmidt, J.E. (2004). Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from sewage sludge by anaerobic degradation. *Water Science and Technology*, 50, 237-244.
- Dymaszewski, Z., Sozański, M. *Poradnik eksploatatora oczyszczalni ścieków*. (2011). Poznań: Wydanie III, PZITS.
- Gazda M., Rak A., Sudak, M. (2012). Badania kofermentacji osadów ściekowych z tłuszczami odpadowymi w oczyszczalni ścieków w Brzegu. *Infrastruktura i Ekologia Terenów Wiejskich, Polska Akademia Nauk*, 3, 79-90.
- Hua, L., Wu, W.X., Tientchen, C.M., Chen, Y-X. (2008). Heavy metals and PAHs in sewage sludge from twelve wastewater treatment plants in Zhejiang Province. *Biomedical and Environmental Sciences*, 4, 345-352.
- Jędrzak, A. (2008). *Biologiczne przetwarzanie odpadów*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN.
- Kalderis, D., Aivalioti, M., Gidaracos, E. (2010). Options for sustainable sewage sludge management in small wastewater treatment plants on islands: The case of Crete. *Desalination*, 260(1), 211-217.
- Kardos, L., Juhasz, A., Palko, GY., Olah, J., Barkacs, K., Zaray, GY. (2011). Comparing of mesophilic and thermophilic anaerobic fermented sewage sludge based on chemical and biochemical tests. *Applied Ecology and Environmental Research*, 9(3), 293-302.
- Khadhar, S., Higashi, T., Hamdi, H., S. Matsuyama, S. Charef A. (2010). Distribution of 16 EPA-priority polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sludges collected from nine Tunisian wastewater treatment plants. *Journal of Hazardous Materials*, 183, 98-102.
- Li, X., Li, P., Lin, X., Zhang, C., Li, Q., Gong, Z. (2008). Biodegradation of aged polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by microbial consortia in soil and slurry phases. *Journal of Hazardous Materials*, 150, 21-62.
- Macherzyński, B., Włodarczyk-Makuła, M. (2011). Ekstrakcja WWA z osadów wydzielonych ze ścieków koksowniczych. *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 4, 333-343.
- Macherzyński, B., Włodarczyk-Makuła, M. (2015). Ocena możliwości unieszkodliwiania osadów koksowniczych w procesie kofermentacji. *Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection)*, 17, 1142-1161.
- Macherzyński, B., Włodarczyk-Makuła, M., Nowacka, A. (2012). Simplification of procedure of preparing samples for PAHs and PCBs determination. *Archives of Environmental Protection*, 4, 22-33.

- Myszograj, S. (2011). Produkcja metanu wskaźnikiem oceny biodegradowalności substratów w procesie fermentacji metanowej., *Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection)*, 13, 1245-1260.
- Park, J.M., Lee, B.J., Kim, J.P., Kim, M.J., Kwon, O.S., Jung, D.I. (2009). Behavior of PAHs from sewage sludge incinerators in Korea. *Waste Management*, 29, 690-695.
- Pawłowska, M., Jerzy Siepak, J. (2009). Współfermentacja odpadów komunalnych i osadów ściekowych na składowisku odpadów. *Polska Inżynieria Środowiska pięć lat po wstąpieniu do Unii Europejskiej, Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska*, 60(3), 191-198.
- Sadecka, Z., Myszograj, S., Suchowska-Kisielewicz, M. (2011). Aspekty prawne przyrodniczego wykorzystania osadów ściekowych. *Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Zielonogórskiego, Inżynieria Środowiska*, 24(144), 5-17.
- Szaflik, W., Iżewska, A., Dominowska, M. (2014). Bilans energii chemicznej przefermentowanych osadów Oczyszczalni Ścieków Pomorzany w Szczecinie. *Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection)*, 16, 16-33.
- Włodarczyk-Makula, M. (2010). Ilościowe zmiany WWA w osadach i cieczach nadosadowych podczas fermentacji prowadzonej w warunkach denitryfikacji. *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 4, 311-319.
- Włodarczyk-Makula, M. (2007). *Zmiany ilościowe WWA podczas oczyszczania ścieków i przeróbki osadów*. Częstochowa: Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej.
- Zhang, W., Wei, C., Chai, X., He, J., Cai, Y., Ren, M., Yan, B., Peng, P., Fu, J. (2012). The behaviors and fate of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a coking wastewater treatment plant. *Chemosphere*, 88, 174-182.

The Stimulation of Degradation of 3-ring of PAHs in Sewage Sludge During Fermentation Process

Abstract

The paper presents the results of co-digestion of municipal and coke sewage sludge. The fermentation process was carried out at 37°C, in glass bioreactors in the dark. Fermentation research was carried out for two mixtures. The first one was municipal sewage sludge (a mixture of preliminary sewage sludge, excess sewage sludge and inoculum), and the second – a mixture of municipal sewage sludge (composition as above) with the addition of coke sewage sludge in the amount of 5% by volume. Determination of PAHs was performed two times parallel in the sewage sludge and in supernatants: before fermentation and at the end of the process. Naphtalene, acenaphylene, acenaph-

tene, fluorine, phenanthrene, anthracene, fluoranthene, pyrene, benzo(a)anthracene and chrysene was determined using a gas chromatograph coupled with a mass detector. On the basis of designated concentrations of PAHs and dry matter content in sewage sludge amounts of these compounds in solid and liquid phase in relation to the unit volume was calculated. In municipal sewage sludge amount of low molecular weight (2-, 3- and 4-ring) PAHs before the process in sewage sludge and separated from them supernatants was 1162 μg in total, while after the stabilization process – 302 μg . In liquid phase an increase of 10 PAHs by 1,8 μg was obtained, while in the solid phase – 74% decrease. In the case of the mixture fermentation, in which 5% of the volume was coke sewage sludge, the total hydrocarbon content in the solid phase after the process was less than the initial by about 73%. While in the liquid phase, reported increase in PAHs concentration during the process. The total amount of PAHs in both phases (solid and liquid) before the process was 51 μg , and after fermentation process – 17 μg . The addition of coke sewage sludge stimulated decomposition of naphthalene and 3-ring of PAHs.

Streszczenie

W artykule zaprezentowano wyniki badań kofermentacji osadów wydzielonych ze ścieków miejskich i ze ścieków koksowniczych. Proces fermentacji prowadzono w temperaturze 37°C, w szklanych bioreaktorach. Fermentację prowadzono w dwóch próbach: jedną stanowiły osady osady komunalne (mieszanka osadów wstępnych, nadmiernych oraz inokulum), drugą – mieszanina osadów komunalnych (jak wyżej) z dodatkiem osadów koksowniczych w ilości stanowiącej 5% objętościowo. Oznaczanie WWA było prowadzone równolegle dwukrotnie w osadach ściekowych i w cieczach nadosadowych: przed procesem fermentacji oraz po jego zakończeniu. Oznaczono ilościowo takie WWA jak: naftalen, acenaftylen, acenaften, fluoren, fenantren, antracen, fluoranten, piren, benzo(a)antracen oraz chryzen z wykorzystaniem chromatografu gazowego z detektorem masowym. Na podstawie stężeń WWA w przeliczeniu na suchą masę osadów, zawartości suchej masy oraz stężenia w cieczy nadosadowej i jej objętości wyznaczono ilości WWA w jednostkowej objętości osadów. W osadach komunalnych zawartość małowcząsteczkowych (2-, 3- i 4-pierścieniowych) WWA przed procesem fermentacji w jednostce objętości osadów była na poziomie 1162 μg l, natomiast po procesie fermentacji wynosiła 302 μg . W cieczach nadosadowych odnotowano wzrost 10 WWA do wartości 1,8 μg , podczas gdy w fazie stałej, spadek wartości wyniósł 74%. W przypadku mieszaniny osadów, w której 5% objętości stanowiły osady koksownicze, całkowita zawartość WWA w fazie stałej po procesie fermentacji była mniejsza od początkowej o 73%. W tym samym czasie w fazie ciekłej odnotowano wzrost

ilości WWA. Całkowita zawartość WWA w obu fazach (osadach i cieczach) wynosiła przed procesem fermentacji 51 μg , natomiast po procesie – 17 μg . Dodatek osadów koksowniczych wpływał stymulująco na degradację naftalenu i 3-pierścieniowych WWA.

Słowa kluczowe:

WWA, osady ściekowe, osady koksownicze, ciecze nadosadowe, kofermentacja

Keywords:

PAHs, sewage sludge, coke sludge, supernatants, co-fermentation