



# Unieszkodliwianie osadów ściekowych zawierających polichlorowane bifenyle

Alina Ficek, Rajmund Michalski\*

## Konwencja Sztokholmska w sprawie trwałych zanieczyszczeń organicznych

Organiczne substancje chemiczne występujące w środowisku, posiadające pewne właściwości toksyczne, które – w przeciwieństwie do innych zanieczyszczeń – są odporne na degradację, zaliczane są do trwałych zanieczyszczeń organicznych (TZO). Stanowią pozostałości po stosowanych środkach ochrony roślin, preparatach owado- i grzybobójczych, czy środkach do konserwacji drewna. Są nierozpuszczalne w wodzie, ale rozpuszczają się w tłuszczach i przez skórę, drogi oddechowe lubz żywnością mogą akumulować się w organizmach ludzkich i zwierzęcych. Z uwagi na ich odporność na degradację i długotrwałe pozostawianie w środowisku TZO stanowią problem globalny, wymagający działań na poziomie międzynarodowym [1].

W 2001 roku sporządzono Konwencję Sztokholmską zobowiązującą kraje członkowskie do zaprzestania produkcji, dystrybucji i stosowania trwałych zanieczyszczeń organicznych. Jednocześnie przedmiotem ustawy była kontrola rozprzestrzeniania się oraz unieszkodliwianie TZO. Parlament Europejski

i Rada przyjęły konwencję w 2004 roku i na jej podstawie opracowały Rozporządzenie WE Nr 850/2004 i zmianę Dyrektywy 79/117/EWG ogłoszone w Dz. Urz. UE seria L Nr 158, 30.4.2004. W nadmienionej dyrektywie do trwałych zanieczyszczeń organicznych zaliczono 8 związków chemicznych z grupy polichlorowanych węglowodorów, polichlorowane bifenyle (PCB), polichlorowane dibenzodiodoksyny (PCDD) i polichlorowane dibenzofurany (PCDF). Wśród furanów wymieniono 10 kongenerów, a spośród PCB i dioksyn po 7 kongenerów [2].

Ze względu na to, że lista trwałych zanieczyszczeń organicznych opublikowana w Konwencji Sztokholmskiej jest otwarta, w 2009 roku włączono do niej kolejne związki. Są to: heksabromobifenyl HBB, etery tetra-, heksa-, hepta-, okta- i pentabromobifenylowe,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  – heksachlorocykloheksany, chlordekony, pentachlorobenzen, kwas perfluorooktanosulfonowy i jego sole oraz fluorki sulfonylperfluorooktanu. Proponuje się dalsze poszerzenie grupy TZO o trzy substancje – endosulfan i heksabromocykloheksan oraz krótkołańcuchowe parafiny chlorowane [2].

## Wybrane TZO – polichlorowane bifenyle

Jak już wspomniano do mikrozanieczyszczeń organicznych wyszczególnionych w Konwencji Sztokholmskiej zaliczono m.in. polichlorowane bifenyle. Jest to grupa organicznych związków chemicznych będących pochodnymi bifenylu, o wzorze cząsteczkowym  $C_{12}H_{10-n}Cl_n$ , gdzie  $1 \leq n \leq 10$  [3]. Cząsteczka PCB zbudowana jest z dwóch pierścieni fenylowych, w których atomy chloru są podstawione w miejscach atomów wodoru. Miejsce podstawienia oraz ilość atomów chloru w głównej mierze decydują o ich właściwościach fizykochemicznych. PCB charakteryzują się:

- niskim przewodnictwem elektrycznym,
  - wysokim przewodnictwem cieplnym,
  - wysoką temperaturą zapłonu ( $170 - 380^\circ C$ ),
  - niską prężnością par,
  - niską rozpuszczalnością w wodzie ( $0,000004 - 7,48 \text{ mg/l}$ )
  - wysoką rozpuszczalnością w tłuszczach (od 6 ppm dla monochlorobifenylu do 0,007 ppm dla oktachlorobifenylu), która zwiększa się wraz z liczbą atomów chloru w cząsteczce.
- Substancje te występują najczęściej w postaci bezbarwnych, bladożółtych lub

ciemnobrązowych cieczy o łagodnym zapachu węglowodorów [4]. Ze względu na ilość i miejsce podstawienia atomów chloru wyróżnia się 209 kongenerów, numerowanych wg IUPAC (ang. *International Union of Pure and Applied Chemistry*), od 1 do 209, z których 180 występuje w mieszaninach handlowych, a około 130 identyfikowanych jest w próbkach środowiskowych [5].

## Źródła PCB i ich występowanie w środowisku

Właściwości PCB przyczyniły się do ich przydatności w procesach technologicznych i wytwarzania na szeroką skalę w ubiegłym wieku. Produkcję polichlorowanych bifenylu zapoczątkowano w 1929 roku. Związki te znalazły zastosowanie, jako cieczy dielektryczne do kondensatorów i transformatorów wysokiego napięcia, płyny robocze w siłownikach hydraulicznych i wymiennikach ciepła, środki zmniejszające palność, środki uszczelniające, kleje, dodatki do pestycydów, farb i lakierów, czy plastyfikatorów do tworzyw sztucznych [6, 7]. Światowa produkcja PCB szacowana jest na 1,2 do 1,5 mln ton, przy czym jako głównego producenta wymienia się Stany Zjednoczone. W Polsce wyprodukowano łącznie 1679 ton tych substancji [8].



W 1997 roku, po wykryciu rakotwórczych i toksycznych właściwości PCB całkowicie zaprzestano ich produkcji. Pomimo tego pomiary środowiskowe wskazują, że część z nich (lub produkty ich przemian/rozkładu) jest nadal identyfikowana w wodach powierzchniowych, osadach dennych, czy organizmach wodnych. Ma to związek z ich długim okresem połowicznego rozkładu, wynoszącym 10-15 lat. Przewiduje się, że około 0,5 z 1,5 mln ton substancji wyprodukowanych w XX wieku może wciąż pozostawać w środowisku [5, 9, 10].

Losy i migracja polichlorowanych bifenyli zależą przede wszystkim od ich właściwości fizykochemicznych. Te bardziej lotne, o mniejszej ilości atomów chloru (1 lub 2) są identyfikowane w powietrzu, nawet na terenach, gdzie PCB nie były stosowane. Kongenery zawierające większą ilość atomów chloru w cząsteczce oznaczane są w wodach powierzchniowych i osadach dennych. Potwierdzono ich obecność również w organizmach wodnych (szczególnie w tkance tłuszczowej), przez co włączane są dalej do łańcucha troficznego i mogą stanowić zagrożenie dla organizmów wyższych, w tym dla człowieka. PCB identyfikowane są także w glebie, do której wprowadzane są przede wszystkim podczas mechanicznej obróbki złomu, czy wycieków z kondensatorów i transformatorów. Duży udział w emisji do gleby mają również składowiska odpadów

Tabela 1. Osady z przemysłowych i komunalnych oczyszczalni ścieków [12]

	2000	2005	2010	2011	2012
	w tys. ton suchej masy				
<b>Ogółem</b>	<b>1063,1</b>	<b>1124,4</b>	<b>895,1</b>	<b>916,8</b>	<b>951,9</b>
stosowane w rolnictwie	-	98,2	136,9	145,4	144,2
stosowane do rekultywacji terenów, w tym gruntów na cele rolne	-	324,9	150,4	152,2	144,3
stosowane do uprawy roślin przeznaczonych do produkcji kompostu	28,1	29,6	31,3	31,4	37,2
przekształcone termicznie	34,1	37,4	66,4	85,2	101,1
składowane	474,5	399,1	165,9	160,1	167,8

Tabela 2. Nomenklatura PCB według IUPAC [14]

Nazwa	Wzór chemiczny	Numer według IUPAC
2,4,4'-Trichlorobifenyl	C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>3</sub>	28
2,2',5,5'-Tetrachlorobifenyl	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>4</sub>	52
2,2',4,5,5'-Pentachlorobifenyl	C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>5</sub>	101
2,3',4,4',5-Pentachlorobifenyl	C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>5</sub>	118
2,2',3,4,4',5'-Hexachlorobifenyl	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>6</sub>	138
2,2',4,4',5,5'-Hexachlorobifenyl	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>6</sub>	153
2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorobifenyl	C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>7</sub>	180

oraz rolnicze i przyrodnicze wykorzystanie osadów ściekowych zanieczyszczonych tymi substancjami [2]. Z kolei źródłem polichlorowanych bifenyli na oczyszczalni ścieków są przede wszystkim ścieki z zakładów przemysłowych, gospodarstw domowych i myjni samochodowych oraz opady suche, i mokre [11].

**Obecność polichlorowanych bifenyli w osadach ściekowych**

Budowa coraz większej liczby oczyszczalni ścieków oraz sieci kanalizacyjnych zarówno w Polsce, jak i na świecie przyczynia się do systematycznego wzrostu ilości wytwarzanych osadów ściekowych. Według danych GUS z 2012 roku, w Polsce wytworzono ogółem 951,9 tys. ton suchej masy osadów ściekowych (tab.1) [12].

Zgodnie z wymaganiami prawnymi osady przed zdeponowaniem w środowisku wymagają odpowiedniej przeróbki, mającej na celu zmianę ich właściwości fizykochemicznych, zmniejszenie objętości oraz unieszkodliwienie pod względem sanitarnym [11]. O ile unieszkodliwienie mikroorganizmów chorobotwórczych nie stanowi poważnego wyzwania, tak zredukowanie mikrozanieczyszczeń organicznych, takich jak PCB jest już problemem.

Obok Konwencji Sztokholmskiej normującej produkcję i dystrybucję polichlorowanych bifenyli, konieczne było opracowanie takich regulacji, które określałyby dopuszczalne stężenie PCB w osadach ściekowych przeznaczonych do rolniczego wykorzystania. W 2000 roku Unia Europejska wysunęła projekt tzw. „Dyrektywy

osadowej”. Na jej podstawie ustalono dopuszczalne, sumaryczne stężenie PCB na poziomie 0,8 mg/kg s.m. osadu. Dyrektywa, zgodnie z zaleceniami Amerykańskiej Agencji Środowiska, zaleca oznaczać 7 wybranych kongenerów o następujących kodach (wg IUPAC): PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 118, PCB138, PCB 153, PCB 180 (tab.2) [13].

**Procesy unieszkodliwiania osadów ściekowych – biodegradacja PCB**

Istnieje wiele metod utylizacji osadów ściekowych. Do najpopularniejszych technik należą m.in. spalanie, współspalanie, fermentacja i późniejsze odwadnianie na prasach filtracyjnych oraz kompostowanie. Pierwszym etapem przeróbki osadów ściekowych jest ich stabilizacja i higienizacja. W czasie higienizacji większość drobnoustrojów

chorobotwórczych i jaj pasożytów ulega zniszczeniu. Problemem pozostają jednak substancje toksyczne, takie jak metale ciężkie, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, czy polichlorowane bifenyly. Mając na uwadze wytyczne UE poszukuje się efektywnych procesów przeróbki osadów ściekowych, które umożliwią wyeliminowanie z nich lub zmniejszenie zawartości trwałych zanieczyszczeń organicznych (w tym PCB), pozwolą na uzyskanie bezpiecznego dla środowiska produktu, przy jednoczesnym odzysku energii [15].

Od pewnego czasu coraz więcej uwagi poświęca się degradacji polichlorowanych bifenyli na drodze mikrobiologicznej. Zdolność do rozkładu chlorowanych związków organicznych jest szeroko rozpowszechniona wśród bakterii i niektórych grzybów. Jednakże niewielka ilość mikroorganizmów zdolna jest

do całkowitej degradacji PCB. Wśród mikroorganizmów zdolnych do degradacji PCB wymienia się: *Pseudomonas*, *Alcaligenes*, *Achromobacter*, *Acinetobacter*, *Arthrobacter*, *Corynebacterium*, *Rhodococcus* oraz grzyby *Phanerochaetechrysosporium*. Biodegradacja PCB polega na przetworzeniu szkieletu węglowego w metabolity pośrednie, z jednoczesnym przetworzeniem chlorowca organicznego w mineralny. Kluczowym momentem w rozkładzie tych związków jest usunięcie podstawnika chlorowego. Może ono nastąpić we wczesnym stadium rozkładu – w warunkach beztlenowych (zastąpienie w pierścieniu aromatycznym chlorowca przez wodór) lub później – w warunkach tlenowych, po rozerwaniu pierścienia aromatycznego [16].

Ogólny schemat metabolizmu polichlorowanych bifenyli przedstawiono na rysunku 1. Pierwszym etapem tego pro-

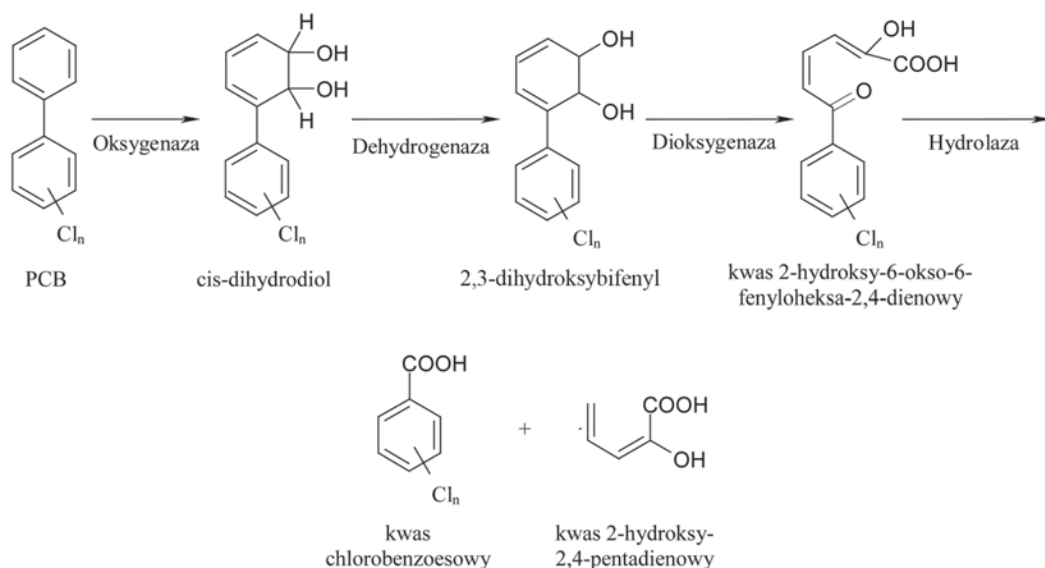
cesu jest katalizowana przez oksygenazy, hydroksylacja sąsiednich atomów węgla w pierścieniu aromatycznym, prowadząca do powstania *cis* 2,3- lub *cis* 3,4-dihydroksypochoodnych. W przypadku kongenerów zawierających tylko jeden atom chloru lub w przypadku, kiedy atomy chloru znajdują się tylko w jednym z pierścieni aromatycznych, zwykle utleniany jest niepodstawiony pierścień.

Kolejnym etapem jest enzymatyczna dehydrogenacja dihydrodiolu do chloro-dihydroksybifenyli. W następnej reakcji katalizowanej przez dioksygenazy następuje otwarcie pierścienia aromatycznego. Powstały hydroksykwasy ulega hydrolizie, a dalsze produkty mogą ulegać biodegradacji na drodze rozkładu przypominającej biodegradację węglowodorów aromatycznych [16, 17].

Jedną z obiecujących metod utylizacji osadów ścieko-

wych, w wyniku której następuje biodegradacja PCB, przy jednoczesnym ustabilizowaniu osadu jest fermentacja metanowa. Głównym jej celem jest przemiana silnie uwodnionego, o dużej lepkości i sanitarnie niebezpiecznego osadu surowego w łatwo odwadniający się, o małej lepkości, ziemisty osad przefermentowany. W czasie fermentacji prawie połowa substancji organicznych ulega rozkładowi z wytworzeniem biogazu, który posiada dobre właściwości energetyczne [18].

Proces biodegradacji PCB jest niezwykle złożony i wpływa na niego wiele czynników biotycznych i abiotycznych. Może zachodzić zarówno w warunkach tlenowych, jak i beztlenowych [16]. Podczas fermentacji zawarte w osadzie ściekowym polichlorowane bifenyly mogą ulegać biosorpcji lub degradacji na skutek działania mikroorganizmów. W warunkach beztlenowych zachodzi proces odchlorowania PCB o większej liczbie atomów chloru w cząsteczce do kongenerów mniej zchlorowanych. Dopiero te mogą ulegać dalszej biodegradacji do prostszych związków, ale już w warunkach tlenowych. Należy pamiętać, że na skuteczność degradacji PCB podczas fermentacji osadu wpływa szereg czynników, m.in. struktura związku chemicznego, pH, temperatura, dostępność źródeł węgla, obecność lub brak innych niż PCB akceptorów elektronów wodoru oraz innych donorów elektronowych [11, 15].



Rys. 1. Ogólny schemat metabolizmu PCB [17]



## Podsumowanie

Zagospodarowanie powstających co roku tysiące ton osadów ściekowych stanowi poważny problem. Wybór metody ich utylizacji jest niezwykle istotny, gdyż musi zagwarantować nie tylko stabilizację i higienizację osadu, ale również unieszkodliwienie substancji szczególnie niebezpiecznych dla środowiska, takich jak polichlorowane bifenyle.

Według danych GUS z 2012 roku, najwięcej, bo aż 18% osadów ściekowych jest składowanych. W rolnictwie wykorzystuje się około 15%, do rekultywacji terenów (w tym gruntów na cele rolne) również 15% osadów. Takie kierunki zagospodarowania osadów ściekowych wymagają odpowiednich unormowań. W 2000 roku Unia Europejska wysunęła projekt tzw. „Dyrektywy osadowej”, wyznaczającej maksymalne stężenie PCB w osadach. O ile regulacje te są ściśle przestrzegane w przypadku osadu wykorzystywanego rolniczo, to osady składowane na miejskich składowiskach odpadów nie podlegają już tak restrykcyjnym wymogom. Problemem nadal pozostają substancje toksyczne, takie jak metale ciężkie, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, czy wspomniane polichlorowane bifenyle.

Biorąc pod uwagę, że duży udział w emisji PCB do gleby ma właśnie składowanie osadów ściekowych oraz rolnicze i przyrodnicze ich wykorzystanie poszukuje się efektywnych procesów przeróbki osadów ściekowych, które pozwolą

na wyeliminowanie z nich lub zmniejszenie zawartości tych zanieczyszczeń, przy jednoczesnym uzyskaniu bezpiecznego produktu.

Od pewnego czasu coraz więcej uwagi poświęca się procesom biodegradacji PCB. Jedną z obiecujących metod utylizacji osadów ściekowych, w trakcie której następuje rozkład tych substancji jest fermentacja metanowa. Należy jednak pamiętać, że proces biodegradacji zależy od bardzo dużej ilości czynników, w tym od wysycenia cząsteczki chlorem. Związki o dużej ilości atomów chloru w cząsteczce są bardzo słabo rozkładane na drodze mikrobiologicznej. Często w warunkach beztlenowych następuje proces ich odchlorowania, a następnie już w tlenowych dochodzi do biodegradacji związków o mniejszej zawartości chloru, do prostszych związków.

## Literatura

- [1] <http://ks.ios.edu.pl/>
- [2] M. Włodarczyk-Makuła: Wybrane mikrozanieczyszczenia organiczne w wodach i glebach. Polska Akademia Nauk. Komitet Inżynierii Środowiska. Monografie nr 104. Warszawa, 2013.
- [3] Ministerstwo Gospodarki: Polichlorowane bifenyle (PCB) w urządzeniach i odpadach. Wytyczne postępowania. Broszura Informacyjna Ministerstwa Gospodarki. Warszawa, 1999.
- [4] M. Urbaniak: Analiza porównawcza zawartości dioksyn i związków dioksynopodobnych w zbiornikach zaporowych o różnych formach an-

tropopresji. Praca doktorska. Uniwersytet Łódzki, Wydział biologii i ochrony środowiska, Studium Doktoranckie ekologii i ochrony środowiska. Łódź, 2009.

[5] J. Lulek: PCB czy dioksyny węzłem gordyjskim końca stulecia? [w] Program informacyjno-edukacyjny w zakresie likwidacji w Polsce urządzeń i odpadów zawierających PCB/PCT. Materiały prezentowane na konferencji PCB-STOP, Wrocław, 2002.

[6] A. Rosińska: Badania zawartości polichlorowanych bifenili w wodzie i osadach dennych Warty na wysokości Częstochowy. Ochrona Środowiska 2010, Vol. 32, Nr 1, s. 15-20.

[7] M. Rodziewicz, A. Kaczmarczyk, E. Niemirycz: Polychlorinated Biphenyls in the Sediments of the Odra River and Its Tributaries, Polish Journal of Environmental Studies 2004, 13, 2, 203-208.

[8] J. Krajewski: Oceny i prognozy ryzyka dla zdrowia wynikające z narażenia na TZO (HCB, PCDD/F, PCB). Faza inwentaryzacji projektu GEF w Polsce. Materiały robocze do sporządzenia profilu TZO w Polsce, GF/POL/INV/R.14, Łódź, 2002.

[9] R. F. de Sena, J. L. Tambosi, S. L. Floriani, E. Virmond, H. Fr. Schröder, R. F.P.M. Moreira, H. J. José: Determination of inorganic and organic priority pollutants in biosolids from meat processing industry, Waste Management 2009, 29, 2574-2581.

[10] M. Stec, E. Kurzeja, A. Kościółek, K. Pawłowska-Góral: Zagrożenia wynikające z narażenia na dioksyny i dioksy-

nopodobne polichlorowane bifenyle, Problemy Higieny i Epidemiologii 2012, 93, 4, 639-646.

[11] A. Rosińska: Fermentacja mezofilowa osadów ściekowych przy zwiększonej zawartości PCB. Inżynieria i Ochrona Środowiska 2010, t.13, nr 4, s.287-299.

[12] Główny Urząd Statystyczny. Ochrona Środowiska 2013. Warszawa 2013.

[13] A. Rosińska: Zmiany koplanarnych PCB w osadach ściekowych podczas fermentacji termofilowo-mezofilowej. Inżynieria i Ochrona Środowiska 2009, t. 12, nr 3, s. 185-195.

[14] <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>

[15] I. Siebielska: Kinetyka przemian polichlorowanych bifenili w czasie kompostowania. Rocznik Ochrona Środowiska 2009, tom 11, s. 473-483.

[16] K. Piekarska: Biodegradacja polichlorowanych bifenili przez zespół mikroorganizmów wyizolowanych z wody i gleby. Ochrona Środowiska 2003, rok 25, nr 2, s. 21-27.

[17] M. Mazur: Synteza i mikrobiologiczne przekształcanie chlorowcolaktonów. Praca doktorska. Katedra Chemii Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu, Wrocław 2011.

[18] Czesława Rosik-Dulewska: Podstawy gospodarki odpadami. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2010.

\* mgr inż. Alina Ficek, dr hab. Rajmund Michalski prof. IPIŚ PAN, Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN, Zabrze, e-mail: [alina.ficek@ipis.zabrze.pl](mailto:alina.ficek@ipis.zabrze.pl)