

Barłomiej MACHERZYŃSKI, Maria WŁODARCZYK-MAKUŁA

Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii Środowiska i Biotechnologii
Katedra Chemii, Technologii Wody i Ścieków
ul. Dąbrowskiego 69, 42-200 Częstochowa
e-mail: barłomiej.macherzynski@wp.pl, mwm@is.pcz.czyst.pl

Wpływ składu osadów na zmiany ilościowe małowcząsteczkowych WWA w procesie fermentacji

Przedstawiono wyniki badań kofermentacji osadów komunalnych z osadami wydzielonymi ze ścieków koksowniczych. Proces fermentacji prowadzono przez 20 dób w temperaturze 37°C w szklanych bioreaktorach bez dostępu światła. Badania fermentacji prowadzono dla mieszaniny osadów nadmiernych i przefermentowanych (zaszczep), oraz z dodatkiem osadów koksowniczych w ilości 15% (objętościowej). Na podstawie oznaczonych stężeń WWA w osadach (fazie stałej i ciekłej) przed i po fermentacji wyznaczono bilans masowy WWA. W osadach komunalnych i wydzielonych z nich cieczach nadosadowych ilość małowcząsteczkowych (2-, 3- i 4-pierścieniowych) WWA wynosiła sumarycznie 26,74 µg, natomiast po procesie stabilizacji beztlenowej - 8,57 µg. Ubytek WWA w fazie stałej był rzędu 82%. W fazie ciekłej natomiast odnotowano wzrost 10 WWA o 0,63 µg. W przypadku kofermentacji mieszaniny, w której 15% objętości stanowiły osady koksownicze, sumaryczna zawartość węglowodorów w fazie stałej po procesie była mniejsza od początkowej o 78% (ubytok z 82,85 do 17,91 µg). W fazie ciekłej natomiast odnotowano ponad 3-krotny wzrost stężenia WWA (od 9,37 do 30,26 µg). Sumaryczna ilość WWA w obu fazach (stałej i ciekłej) przed procesem wynosiła 92,22 µg, natomiast po 20-dobowej inkubacji - 48,17 µg. Wskazuje to na możliwość degradacji małowcząsteczkowych WWA w osadach poddawanych fermentacji.

Słowa kluczowe: osady ściekowe, ciecz nadosadowa, WWA, degradacja

Wstęp

Podczas procesu fermentacji metanowej złożone związki organiczne występujące w osadach ściekowych ulegają rozkładowi z wytworzeniem biogazu. Podstawowym celem fermentacji metanowej jest przemiana silnie uwodnionych osadów o dużej lepkości w łatwo odwadniające się, o mniejszej lepkości, osady przefermentowane. Podczas fermentacji beztlenowej można również uzyskać znaczną inaktywację organizmów chorobotwórczych, jaj robaków pasożytniczych, a biogaz wykorzystać do produkcji energii [1-3].

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) chociaż zaliczane są do ksenobiotyków, to w odpowiednich warunkach środowiskowych ulegają degradacji. Skuteczność procesu degradacji biologicznej zależy od obecności odpowiednich mikroorganizmów zdolnych do rozkładu tych związków. Również związana jest ona z występowaniem toksycznych dla tych drobnoustrojów związków chemicznych (pestycydy, metale ciężkie, substancje powierzchniowo czynne). W warunkach

kach beztlenowych wykazano, że jeśli substancje toksyczne występują na stałym poziomie, to mikroorganizmy, wykorzystując zdolności adaptacyjne, mogą przystosować swój aparat enzymatyczny do ich rozkładu (dla określonego zakresu stężeń) [4, 5]. Szybkość procesu degradacji WWA zależy od warunków środowiska, takich jak obecność tlenu, odczyn, temperatura, dostępność składników odżywczych dla mikroorganizmów. Wśród mikroorganizmów wyizolowanych z osadów, które mogą prowadzić degradację WWA, są między innymi: *Pseudomonas aeruginosa*, *Pseudomonas fluorescens*, *Mycobacterium* spp., *Haemophilus* spp., *Rhodococcus* spp., *Paenibacillus* spp. [6]. W literaturze można znaleźć informacje dotyczące przebiegu biodegradacji WWA przez różne populacje i w różnych warunkach środowiska. I tak, w warunkach beztlenowych następuje utlenienie pierścienia aromatycznego, co prowadzi do powstania cis-dihydrodioli. Katalizatorem tych reakcji jest dioksygenaza. Następnie powstałe produkty są przekształcane do pochodnych dihydroksylowanych i utleniane do katecholu. W obecności ww. enzymu następuje rozpad pierścienia aromatycznego, a powstałe metabolity przekształcane są na szlaku orto lub meta. Rozpad na szlaku meta następuje w momencie pęknięcia pierścienia pomiędzy atomem węgla z grupą OH⁻ a sąsiednim atomem węgla i w efekcie kolejnych przemian powstają aldehyd octowy i kwas pirogronowy. Rozpad na szlaku orto natomiast polega na tym, że pierścień zostaje rozerwany pomiędzy atomami węgla z grupami OH⁻ i tworzy się kwas cis-mukonowy, a następnie acetylo-CoA włączany do cyklu Krebsa. W wyniku tych przemian powstają aldehyd octowy i kwas pirogronowy [7-9].

Celem badań była ocena wpływu składu mieszaniny osadów przeznaczonej do fermentacji na zmiany ilościowe małowcząsteczkowych (2-, 3- i 4-pierścieniowych) WWA w osadach. Uwzględniając stężenia tych związków w osadach (w odniesieniu do suchej masy) oraz stężenia w cieczach nadosadowych, wyznaczono bilans masowy WWA.

1. Część doświadczalna

1.1. Badane substraty

Do badań technologicznych pobrano osady komunalne z miejskiej oczyszczalni ścieków oraz osady koksownicze - z oczyszczalni zakładowej. W miejskiej oczyszczalni stabilizacja osadów prowadzona jest dwustopniowo: w wydzielonych zamkniętych komorach fermentacyjnych oraz otwartych basenach fermentacyjnych. Do I stopnia (komór fermentacyjnych) kierowana jest mieszanina osadów zagęszczonych. Mieszaninę tę stanowią osady wstępne i nadmierne zmieszane w stosunku objętościowym 4:1. Z tej oczyszczalni do badań laboratoryjnych pobrano osady nadmierne odprowadzane z zagęszczacza osadnika wtórnego oraz osady przefermentowane z odpływu z zamkniętych wydzielonych komór fermentacyjnych służące do zaszczepu. Osady koksownicze pobrano z osadnika wtórnego z oczyszczalni zakładowej. Oczyszczanie ścieków w tej oczyszczalni realizowane

jest w procesach denitryfikacji, utleniania związków organicznych oraz nityfikacji. W praktyce osady z osadników wtórnych kierowane są na składowisko. Do badań laboratoryjnych przygotowano:

- próbkę kontrolną, którą była mieszanina komunalnych osadów nadmiernych i przefermentowanych (zaszczep),
- mieszaninę o ww. składzie z dodatkiem osadów koksowniczych w ilości 15% objętościowych.

1.2. Przebieg badań

Badania fermentacji prowadzono w reaktorach porcjowych o objętości całkowitej 1 dm³, bez dostępu światła i z możliwością pomiaru ciśnienia biogazu. Do reaktorów wprowadzano mieszaniny osadów w ilości 0,7 dm³. Proces fermentacji prowadzono przez 20 dób w temperaturze 37±2°C. W celu monitorowania przebiegu procesu wykonywano oznaczenia wybranych właściwości fizyczno-chemicznych osadów: w osadach oznaczano suchą pozostałość, pozostałość po prażeniu oraz uwodnienie, natomiast w cieczach uzyskanych z odwirowania osadów - wartość pH, zasadowość, chemiczne zapotrzebowanie na tlen oraz lotne kwasy tłuszczowe [10]. Oznaczenia WWA oraz wybranych właściwości fizyczno-chemicznych osadów wykonano w fazach stałej i w ciekłej: przed fermentacją, po 10 dobach jej trwania oraz po zakończeniu procesu.

1.3. Metodyka analityczna WWA

Ilościowo oznaczano małowcząsteczkowe (2-, 3- i 4-pierścieniowe) WWA z wykorzystaniem chromatografu gazowego sprzężonego ze spektrometrem mas (model GC800/MS800). Do badań pobierano 10 g odwirowanych osadów ściekowych oraz 250 cm³ cieczy nadosadowych. Osady ściekowe poddawano działaniu ultradźwięków przez 25 minut z wykorzystaniem mieszaniny cykloheksanu i dichlorometanu (5:1 v/v). Ekstrakty uzyskane po procesie sonifikacji odwirowywano przez 10 min przy 9000 obr/min. W cieczach nadosadowych wydzielenie związków organicznych prowadzono mechanicznie w układzie ciecz-ciecz z dodatkiem metanolu, cykloheksanu i dichlorometanu (20:5:1 v/v/v). W tym przypadku oddzielanie ekstraktów od cieczy odbywało się w rozdzielaczu szklanym. Uzyskane ekstrakty zarówno z osadów, jak i wydzielonych z nich cieczy nadosadowych oczyszczano na żelu krzemionkowym. Przed wprowadzeniem ekstraktów krzemionkowe wypełnienie kolumny kondycjonowano mieszaniną dichlorometanu i cykloheksanu (1:5 v/v; 3x3 cm³). Oczyszczone ekstrakty zatężano w strumieniu azotu do objętości 2 cm³. Do analiz chromatograficznych wykorzystano mieszaninę standardową WWA w mieszaninie benzenu i dichlorometanu (produkcji AcuStandard Inc. USA) [11]. Wyznaczono stężenia takich węglowodorów, jak: naftalen, acenaftylen, acenaften, fluoren, fenantren, antracen, fluoranten, piren, benzo(a)antracen, chryzen.

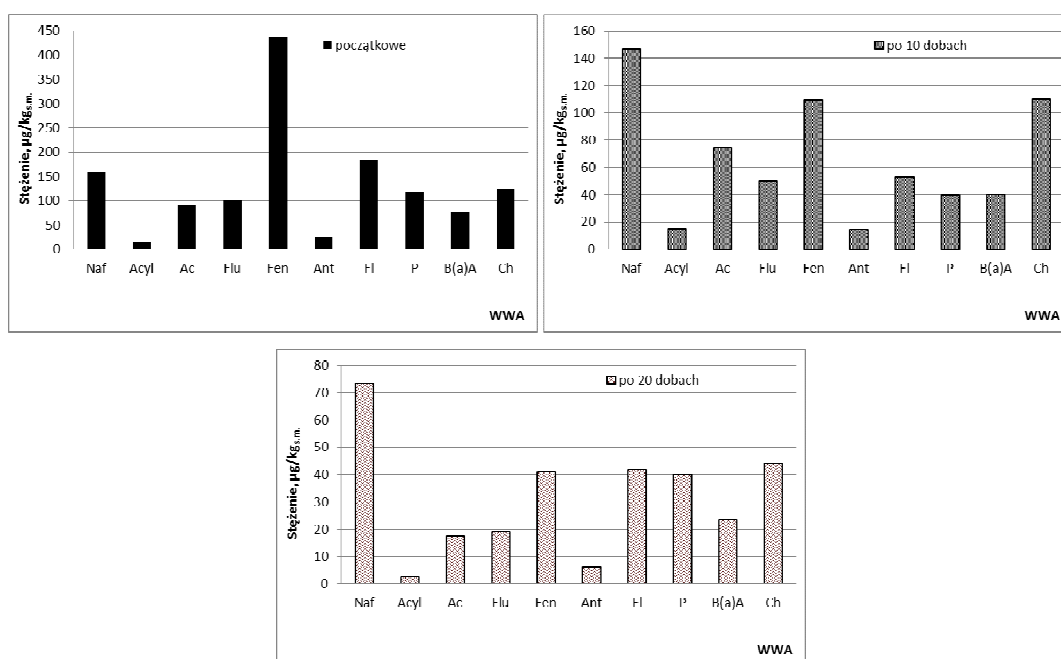
2. Wyniki badań i dyskusja

2.1. Charakterystyka substratów

W osadach nadmiernych sucha pozostałość wynosiła $17,3 \text{ g/dm}^3$ i po 20-dobowej fermentacji zmalała do $13,6 \text{ g/dm}^3$. Udział substancji organicznych w osadach przefermentowanych wynosił 62%, co świadczy o tym, że proces fermentacji był prowadzony prawidłowo. W mieszaninie osadów z 15% udziałem osadów koksowniczych sucha masa zmniejszyła się o 16%, a zawartość substancji organicznych w osadzie przefermentowanym wynosiła 61%. Stopień rozkładu związków organicznych wynosił 25,7 oraz 23,9% odpowiednio dla osadów komunalnych i mieszaniny osadów komunalnych z dodatkiem osadów koksowniczych. Zawartość związków organicznych wyrażonych wskaźnikiem ChZT w cieczach nadosadowych zmalała o 48 i 58% dla osadów komunalnych oraz z dodatkiem osadów koksowniczych. Iloraz LKT do zasadowości podczas procesu zarówno dla osadów komunalnych, jak i z dodatkiem osadów przemysłowych nie przekraczał wartości 0,3. Uwodnienie osadów mieściło się w granicach 98–99%.

2.2. Zmiany ilościowe małowcząstkowych WWA w osadach komunalnych

Na rysunku 1 przedstawiono zmiany ilościowe poszczególnych WWA w osadach komunalnych.



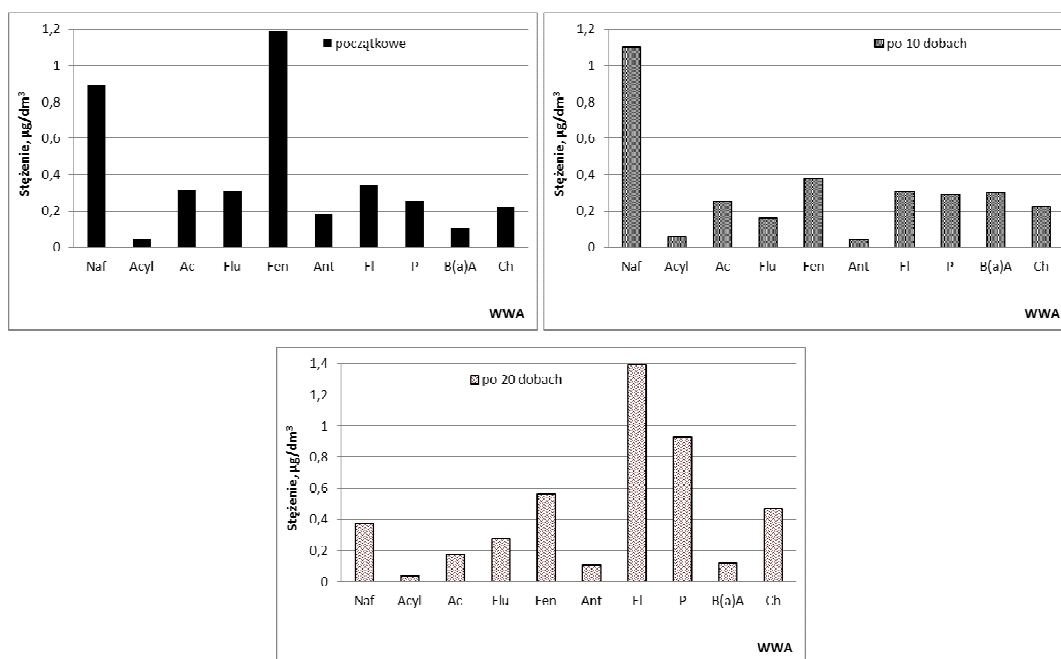
Rys. 1. Zmiany stężeń 2-, 3- i 4-pierścieniowych WWA w osadach komunalnych podczas fermentacji

Fig. 1. Changes in the concentrations of 2-, 3- and 4-rings PAHs in municipal sludge during fermentation

Sumaryczne stężenie 10 WWA w osadach komunalnych przed procesem wynosiło 1331,2 kg s.m., a dominującym węglowodorem był fenantren (33%). Przed procesem fermentacji w fazie stałej dominowały węglowodory 3-pierścieniowe (50%), natomiast po 20-dobowej stabilizacji w najwyższych stężeniach oznaczono węglowodory 4-pierścieniowe (48%). Po 10 dobach fermentacji w fazie stałej sumaryczne stężenie wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych obniżyło się do 651,3 kg s.m., a po 20 dobach - do 308,9 kg s.m. Po procesie fermentacji odnotowano ubytek wszystkich analizowanych WWA.

2.3. Zmiany stężenia małowęglasteczkowych WWA w cieczach nadosadowych z nad osadów komunalnych

Zmiany stężenia poszczególnych 2-, 3- i 4-pierścieniowych węglowodorów w cieczach nadosadowych wydzielonych z osadów komunalnych przedstawiono na rysunku 2. W fazie ciekłej obserwowano wahania sumarycznego stężenia WWA: początkowe wynosiło $3,86 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, po 10 dobach trwania stabilizacji nieznacznie zmalało ($3,11 \mu\text{g}/\text{dm}^3$), a końcowe - wzrosło do $4,45 \mu\text{g}/\text{dm}^3$.



Rys. 2. Zmiany stężeń 2-, 3- i 4-pierścieniowych WWA w cieczach nadosadowych osadów komunalnych podczas fermentacji

Fig. 2. Changes in the concentrations of 2-, 3- and 4-rings PAHs in supernatant from municipal sludge during fermentation

Analizując zmiany stężeń węglowodorów pogrupowanych według ilości pierścieni, można stwierdzić, że nastąpił znaczny spadek zawartości węglowodorów

2- i 3-pierścieniowych przy jednoczesnym wzroście 4-pierścieniowych. W cieczach nadosadowych wydzielonych z osadów komunalnych podobnie jak w osadach ściekowych przed procesem w najwyższych stężeniach oznaczano węglowodory 3-pierścieniowe (53%), natomiast po procesie dominowały węglowodory 4-pierścieniowe (65%).

2.4. Bilans masy WWA dla osadów komunalnych

Bilans masy WWA wyznaczono, uwzględniając stężenia tych związków w osadach i cieczy nadosadowej oraz ilość suchej masy i cieczy w jednostce objętości osadów. W tabeli 1 przedstawiono bilans masowy WWA w fazach stałej i ciekłej dla osadów komunalnych (kontrolnych). Biorąc pod uwagę to, że osady to mieszanina fazy stałej i cieczy, sumaryczna ilość WWA wynosiła przed procesem 26,74 μg , a po 20 dobach trwania procesu - 8,57 μg . Uwzględniając zmiany zawartości w fazie stałej i ciekłej, można stwierdzić, że spadkowi ilości WWA w fazie stałej towarzyszył wzrost w fazie ciekłej. I tak zawartość WWA w fazie stałej przed procesem wynosiła 23,01 μg , a po procesie wynosiła 4,21 μg . Natomiast w cieczach nadosadowych odnotowano zwiększoną ilość WWA o 0,63 μg po fermentacji w porównaniu z początkową. Z bilansu wynika, że istnieje różnica ilości WWA przed procesem dla faz stałej i ciekłej oraz ilości tych związków po procesie (18,17 μg - tab. 1). Wskazuje to na możliwość degradacji wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w przyjętych warunkach doświadczenia. Jednak straty dla poszczególnych związków były rozbieżne i przyjmowały wartości w zakresie od 0,22 do 7,60 μg .

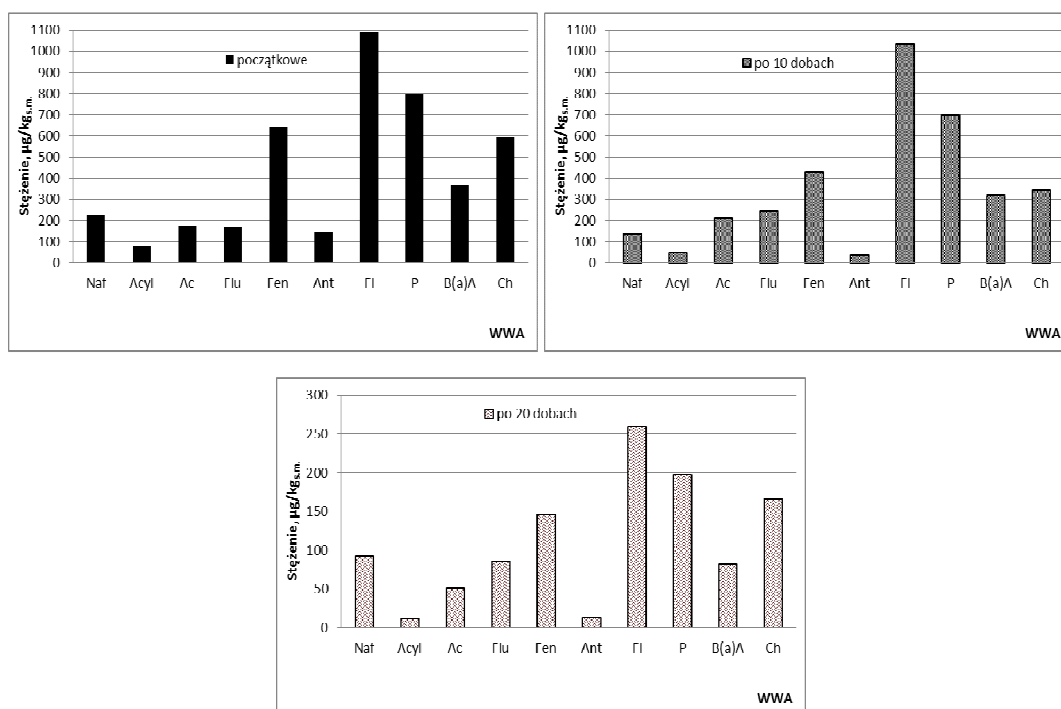
Tabela 1. Bilans masowy WWA w fazach stałej i ciekłej dla osadów komunalnych

Table 1. The mass balance of PAHs in the solid and liquid phase for municipal sludge

WWA	Osady komunalne				
	Faza stała, μg		Faza ciekła, μg		Różnica
	Przed fermentacją	Po fermentacji	Przed fermentacją	Po fermentacji	
Naftalen	2,75	1,00	0,86	0,37	+2,24
Acenaftylen	0,24	0,03	0,05	0,04	+0,22
Acenaften	1,58	0,24	0,30	0,17	+1,47
Fluoren	1,78	0,26	0,30	0,27	+1,55
Fenantren	7,56	0,56	1,15	0,55	+7,60
Antracen	0,44	0,08	0,18	0,11	+0,43
Fluoranten	3,19	0,57	0,33	1,36	+1,59
Piren	2,02	0,55	0,25	0,91	+0,81
Benzo(a)antracen	1,31	0,32	0,10	0,12	+0,97
Chryzen	2,14	0,60	0,21	0,46	+1,29
Suma	23,01	4,21	3,73	4,36	+18,17

2.5. Zmiany ilościowe małowcząsteczkowych WWA w cieczach nadosadowych z nad mieszaniny osadów komunalnych z koksowniczymi

Na rysunku 3 przedstawiono zmiany zawartości wybranych WWA podczas kofermentacji osadów komunalnych z osadami koksowniczymi. Początkowe sumaryczne stężenie 10 WWA w fazie stałej wynosiło 4292,1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ s.m. z dominacją węglowodorów 4-pierścieniowych (2856,7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ s.m.). W czasie trwania fermentacji sumaryczne stężenie WWA stopniowo malało: po 10 dobach inkubacji o 18%, a po 20 dobach - o 74% w porównaniu do początkowego. Końcowa sumaryczna zawartość WWA było na poziomie 1106,1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ s.m. Udział węglowodorów zbudowanych z 4 pierścieni wynosił 64%. Zarówno przed, w czasie trwania, jak i po procesie w najwyższym stężeniu występował fluoranten. Dominacja fluorantenu i pirenu w osadach wydzielonych z oczyszczania ścieków koksowniczych została odnotowana już we wcześniejszych badaniach autorów. Stężenie fluorantenu w osadach koksowniczych wahało się w szerokim zakresie: od 0,75 do 119 $\mu\text{g}/\text{kg}$ s.m., natomiast stężenie pirenu: od 0,58 do 90 $\mu\text{g}/\text{kg}$ s.m. [11-13].

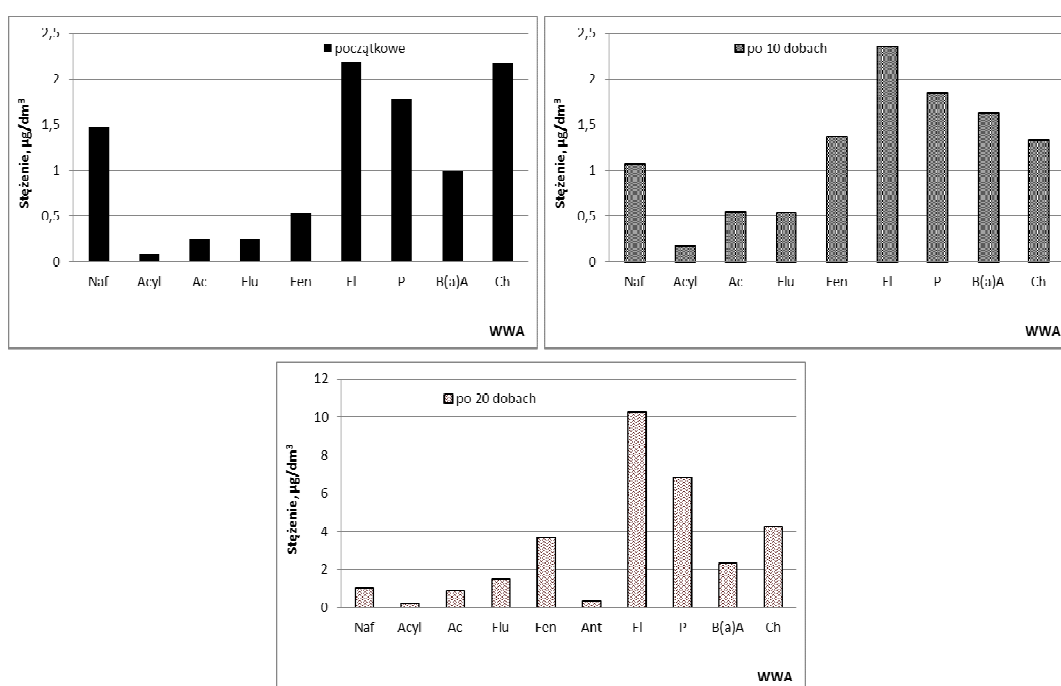


Rys. 3. Zmiany stężeń 2-, 3- i 4-pierścieniowych WWA w mieszaninie osadów komunalnych z koksowniczymi podczas kofermentacji

Fig. 3. Changes in the concentrations of 2-, 3- and 4-rings PAHs in a mixture of municipal sludge with coke sewage sludge during co-fermentation

2.6. Zmiany stężeń małowcząstkowych WWA w cieczach nadosadowych z nad mieszaniny osadów komunalnych z koksowniczymi

Sumaryczne stężenie 10 WWA w fazie ciekłej wydzielonej z osadów przed procesem wynosiło $9,75 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ i w miarę trwania procesu wzrastało: po 10 dobach do wartości $10,87 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, a po 20 dobach - do wartości $31,30 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Zarówno przed, jak i po procesie, podobnie jak w osadach kontrolnych, dominowały węglowodory 4-pierścieniowe. Po zakończeniu procesu nastąpił ponad 3-krotny wzrost zawartości tych związków i ich udział w sumarycznej ilości WWA wyniósł 76%. Wzrost ten dotyczył większości analizowanych węglowodorów z wyjątkiem naphthalenu, którego stężenie zmalało po procesie. Jest to jednak związek lotny i trudno jednoznacznie stwierdzić, czy powodem spadku zawartości była degradacja czy ulatnianie.



Rys. 4. Zmiany stężeń 2-, 3- i 4-pierścieniowych WWA w cieczach nadosadowych z nad mieszaniny osadów komunalnych z koksowniczymi podczas kofermentacji

Fig. 4. Changes in the concentrations of 2-, 3- and 4-rings PAHs in supernatant from a mixture of municipal sludge with coke sewage sludge during co-fermentation

2.7. Bilans masy WWA dla mieszaniny osadów komunalnych z koksowniczymi

Podobnie jak w przypadku osadów kontrolnych, także i w tym przypadku obliczono ilości tych związków w jednostkowej objętości. W tabeli 2 zestawiono wyniki bilansu masowego WWA. Przed kofermentacją ilość WWA w osadach ściekowych i wydzielonych z nich cieczach nadosadowych łącznie wynosiła $92,22 \mu\text{g}$,

natomiast po procesie - 48,17 µg. Również i w tych osadach odnotowano spadek ilości WWA w fazie stałej i jednocześnie wzrost w cieczach nadosadowych. W fazie stałej po kofermentacji nastąpiło zmniejszenie sumarycznej zawartości 10 WWA do 17,91 µg, a w fazie ciekłej - wzrost od 9,37 do 30,26 µg. Ilości WWA w obu fazach zatem nie bilansują się i całkowity ubytek wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych podczas procesu 20-dobowej stabilizacji wynosił 44,05 µg.

Tabela 2. Bilans masowy WWA w fazach stałej i ciekłej dla mieszaniny osadów komunalnych i osadów wydzielonych ze ścieków koksowniczych

Table 2. The mass balance of PAHs in the solid and liquid phase for a mixture of municipal sludge and sludge separated from coking wastewater

WWA	Osady komunalne z dodatkiem osadów koksowniczych				
	Faza stała, µg		Faza ciekła, µg		Różnica
	Przed fermentacją	Po fermentacji	Przed fermentacją	Po fermentacji	
Naftalen	4,28	1,49	1,42	1,01	+3,20
Acenaftylen	1,53	0,20	0,08	0,22	+1,19
Acenaften	3,38	0,82	0,24	0,85	+1,95
Fluoren	3,30	1,39	0,24	1,45	+0,70
Fenantren	12,41	2,36	0,52	3,53	+7,04
Antracen	2,81	0,22	0,00	0,32	+2,27
Fluoranten	21,09	4,20	2,10	9,93	+9,06
Piren	15,43	3,20	1,72	6,62	+7,33
Benzo(a)antracen	7,10	1,33	0,96	2,24	+4,49
Chryzen	11,52	2,70	2,09	4,09	+6,82
Suma	82,85	17,91	9,37	30,26	+44,05

Podsumowanie

Literaturowe dane wskazują, że zawartość WWA w osadach ściekowych związana jest przede wszystkim z technologią oczyszczania ścieków oraz jakością i ilością dopływających ścieków przemysłowych. Sumaryczne stężenia WWA w osadach poddawanych procesowi fermentacji beztlenowej występują w szerokich zakresach od kilku do kilkuset mikrogramów. Przykładowo w badaniach prowadzonych przez Hua i innych sumaryczne stężenie 16 WWA w osadach ściekowych z różnych oczyszczalni ścieków mieściło się w zakresie 33,7÷87,5 mg/kg s.m., a w prowadzonych przez Dai i innych było w granicach od 2,47 do 25,92 mg/kg s.m. [14, 15]. W badaniach opisanych przez innych autorów podczas fermentacji nie uzyskano jednoznacznych wyników i odnotowywany był zarówno ubytek, jak i wzrost stężeń oznaczanych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych. Bernal-Martinez i inni w procesie fermentacji odnotowali spadek 12 WWA w osadach ściekowych

o 3,6% oraz w cieczach nadosadowych o 51%. W innych badaniach tych autorów podczas fermentacji nastąpił wzrost sumarycznego stężenia 13 WWA w fazie stałej o 1800 $\mu\text{g}/\text{kg}$ s.m. oraz ubytek w cieczach nadosadowych o 47% [16, 17]. W badaniach prowadzonych przez Wiśniowską i innych sumaryczne stężenie WWA w osadach komunalnych podczas fermentacji spadło o 20% [18]. We wcześniejszych badaniach [19] po 22-dobowej stabilizacji nastąpił wzrost stężenia 10 WWA w osadach ściekowych o 623 $\mu\text{g}/\text{kg}$ s.m., natomiast w cieczach nadosadowych wzrost o 30% w odniesieniu do początkowego. Jak wynika z literatury, podczas procesu fermentacji beztlenowej możliwa jest biodegradacja WWA, jak również może dochodzić do gromadzenia się tych związków w osadach w wyniku silnej sorpcji. Jednak z drugiej strony wzrost WWA w fazie ciekłej może świadczyć o desorpcji WWA z cząstek stałych do cieczy nadosadowej. Uwalnianie węglowodorów możliwe jest również z komórek mikroorganizmów, w których te związki mogły być zatrzymane. Wykazano bowiem, że wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne mogą sorbować się na powierzchni komórek (biosorpcja) oraz przenikać przez błony komórkowe i gromadzić się wewnątrz. Natomiast gdy dochodzi do rozpadu komórek, są uwalniane do środowiska [20]. W badaniach opisanych w tej pracy, podczas fermentacji osadów komunalnych, jak również z dodatkiem osadów koksowniczych w fazie stałej nastąpił ubytek 10 WWA przy jednoczesnym wzroście stężenia tych związków w fazie ciekłej. Całkowity ubytek WWA wyniósł 18,17 i 44,05 μg odpowiednio w fermentowanych osadach kontrolnych i w mieszaninie z osadami koksowniczymi.

We wcześniejszych badaniach autorów podczas fermentacji osadów komunalnych (wstępnych, nadmiernych, przefermentowanych) oraz z dodatkiem koksowniczych odnotowano podobne wyniki. Ilościowo większy ubytek 16 WWA występował, gdy wprowadzano osady koksownicze do komunalnych. Wskazuje to na obecność w osadach koksowniczych takich mikroorganizmów, które są zdolne do degradacji WWA w warunkach beztlenowych. Wymaga to jednak potwierdzenia w badaniach mikrobiologicznych [21].

Wnioski

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

- ✓ Zawartość sumaryczna 10 WWA w osadach po procesie kofermentacji była mniejsza od początkowej o 82 i o 78% odpowiednio w osadach komunalnych i w mieszaninie z osadami koksowniczymi.
- ✓ Bilans masy WWA w fazach stałej i ciekłej wskazuje na możliwość degradacji tych związków w badanych mieszaninach osadów w procesie fermentacji.
- ✓ Spadek ilości 10 WWA w osadach komunalnych (18,17 μg) był mniejszy niż w mieszaninie z dodatkiem osadów koksowniczych (44 μg), jednak procentowe straty WWA w odniesieniu do zawartości początkowych wynosiły odpowiednio 68 i 48%.

- ✓ Spadek zawartości WWA w fazie stałej i jednocześnie wzrost ilości tych związków w cieczach nadosadowych świadczy o zmianie formy występowania tych związków w warunkach beztlenowych (z formy związanej z zawiesiną na rozpuszczonej).

Podziękowania

Badania zrealizowano w ramach BS-MN-402-303/11 oraz BS-PB-402-301/11.

Autor Bartłomiej Macherzyński jest stypendystą programu „DoktoRIS - program stypendialny na rzecz innowacyjnego Śląska”.



Literatura

- [1] Myszograj S., Produkcja metanu wskaźnikiem oceny biodegradowalności substratów w procesie fermentacji metanowej, *Rocznik Ochrona Środowiska* 2011, 13, 77, 1245-1260.
- [2] Rosik-Dulewska C., *Podstawy gospodarki odpadami*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2010.
- [3] Gazda M., Rak A., Sudak M., Badania kofermentacji osadów ściekowych z tłuszczami odpadowymi w oczyszczalni ścieków Brzeg, *Infrastruktura i Ekologia Terenów Wiejskich*, 2012, 3, 79-90.
- [4] Podedworna J., Umiejewska K., *Technologia osadów ściekowych*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2008.
- [5] Barret M., Carrere H., Patureau D., PAH fate during the anaerobic digestion of contaminated sludge: Do bioavailability and/or cometabolism limit their biodegradation? *Water Research* 2010, 44, 3797-3806.
- [6] Haritash A.K., Kaushik C.P., Biodegradation aspects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): A review, *Journal of Hazardous Materials* 2009, 169, 1-15.
- [7] Juhasz A., Naidu R., Bioremediation of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons: a review of the microbial degradation of benzo[a]pyrene, *International Biodeterioration and Biodegradation* 2000, 45, 57-88.
- [8] Seo J-S., Keum Y-S., Li Q.X., Bacterial degradation of aromatic compounds, *International Journal of Environmental Research and Public Health* 2009, 6, 278-309.
- [9] Włodarczyk-Makula M., *Zmiany ilościowe WWA podczas oczyszczania ścieków i przeróbki osadów*, Monografie 125, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2007.
- [10] Hermanowicz W., Dojlido J., Zerbe J., Dożański W., Koziorowski B., *Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków*, Wydawnictwo Arkady, Warszawa 2003.
- [11] Macherzyński B., Włodarczyk-Makula M., Nowacka A., Simplification of procedure of preparing samples for PAHs and PCBs determination, *Archives of Environmental Protection* 2012, 38, 4, 22-23.
- [12] Macherzyński B., Włodarczyk-Makula M., Ekstrakcja WWA z osadów wydzielonych ze ścieków koksowniczych, *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 2011, 14, 4, 333-343.

- [13] Zhang W., Wei C., Chai X., He J., Cai Y., Ren M., Yan B., Peng P., Fu J., The behaviors and fate of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a coking wastewater treatment plant, *Chemosphere* 2012, 88, 174-182.
- [14] Hua L., Wu W-X., Tientchen C.M., Chen Y-X., Heavy metals and PAHs in sewage sludge from twelve wastewater treatment plants in Zhejiang Province, *Biomedical and Environmental Sciences* 2008, 21, 345-352.
- [15] Dai J., Xu M., Chen J., Yang X., Ke Z., PCDD/F, PAH and heavy metals in the sewage sludge from six wastewater treatment plants in Beijing, China, *Chemosphere* 2007, 66, 353-361.
- [16] Bernal-Martinez A., Carrere H., Patureau D., Delgenes J.P., Combining anaerobic digestion and ozonation to removal PAH from urban sludge, *Process Biochemistry* 2005, 40, 3244-3250.
- [17] Bernal-Martinez A., Patureau D., Delgenes J.P., Carrere H., Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) during anaerobic digestion with recirculation of ozonated digested sludge, *Journal of Hazardous Materials* 2009, 162, 1145-1150.
- [18] Wiśniowska E., Janosz-Rajczyk M., Possibility of PAHs removal during co-fermentation of sewage sludge and organic fraction of municipal solid waste, *Proceedings of the 9th International Conference of Environmental Science and Technology, Rhodes Island, Greece 2005*.
- [19] Włodarczyk-Makula M., Ilościowe zmiany WWA w osadach i cieczach nadosadowych podczas fermentacji prowadzonej w warunkach denitryfikacji, *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 2010, 13, 4, 311-319.
- [20] Traczewska T.M., Biotoksyczność produktów mikrobiologicznych przemian antracenu i fenantrenu w wodzie oraz możliwość ich usuwania, *Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2003*.
- [21] Macherzyński B., Włodarczyk-Makula M., Nowacka A., Desorption of PAHs from solid phase into liquid phase during co-fermentation of municipal and coke sewage sludge, *Desalination and Water Treatment* 2014, 52, 3859-3870.

Effect of Composition of the Sewage Sludge on Degradation of Low Molecular Weight PAHs in the Fermentation Process

The paper presents the results of co-digestion of municipal and coke sewage sludge. The fermentation process was carried out for 20 days 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 excess and fermented sludge), and the second - a mixture of municipal sewage sludge (composition as above) with the addition of coke sewage sludge in the amount of 15% by volume. In order to control the fermentation process determinations of selected physico-chemical properties of the sewage sludge before and after incubation were performed. In sewage sludge were determined: dry residue, residue after calcination and hydration. In supernatant obtained from centrifugation of sewage sludge were determined: pH, alkalinity, chemical oxygen demand and volatile fatty acids. Determination of PAHs was performed three times parallel in the sewage sludge and in supernatants: before fermentation, after 10 days of its duration and at the end of the process. 10 PAHs was determined using a gas chromatograph coupled with a mass detector. Dry residue content in excessive sludge after 20 days fermentation decreased by 21% and after the process was 13.6 g/L. Participation of organic matter in the fermented sludge was 62%. In sewage sludge with 15% addition of coke sludge dry weight decreased by 16%, and the content of organic matter in the fermented sludge was 61%. In control sewage sludge the degree of decomposition of organic compounds was 25.7%, while in sludge with the 15% addition of coke sewage sludge was 23.9%. 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 26.74 µg in total, while after the stabilization process - 8.57 µg. In liquid phase an increase of 10 PAHs by 0.63 µg was obtained, while in the solid phase - 82% decrease. In the case of

the mixture fermentation, in which 15% 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 78%. While in the liquid phase, reported 3.2-fold increase in PAHs concentration during the process. The total amount of PAHs in both phases (solid and liquid) before the process was 92.22 µg, and after 20 days incubation - 48.17 µg.

Keywords: sewage sludge, supernatants, PAHs, degradation