

**Agata ROSIŃSKA**

Politechnika Częstochowska, Katedra Chemii, Technologii Wody i Ścieków  
ul. Dąbrowskiego 69, 42-200 Częstochowa  
e-mail: rosinska@is.pcz.czyst.pl

## Zmiany koplanarnych PCB w osadach ściekowych podczas fermentacji termofilowo-mezofilowej

Przedstawiono wyniki badań dotyczące wpływu fermentacji termofilowej i mezofilowej na zmiany koplanarnych PCB 77, 126, 163 oraz chlorowanych bifenyli o kodach: 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180 w osadach ściekowych. Przedmiotem badań były osady ściekowe pochodzące z miejskiej oczyszczalni ścieków. Proces fermentacji termofilowo-mezofilowej przebiegał w dwóch etapach. W pierwszym prowadzono hydrolizę osadu surowego (S) w 55°C przez 5 dni, w drugim etapie zhydrolizowany osad surowy zaszczipiony osadem fermentującym w stosunku objętościowym 1:2 (S+F) poddawano fermentacji metanowej mezofilowej w temperaturze 37°C ( $\pm 1^\circ\text{C}$ ). Badania wykazały, że fermentacja termofilowo-mezofilowa wpływa korzystnie na biodegradację koplanarnych PCB. Toksyczność badanych osadów mierzona poziomem toksyczności PCB zmniejszyła się zarówno po hydrolizie, jak i po fermentacji mezofilowej.

**Słowa kluczowe:** fermentacja termofilowa, mezofilowa, osady ściekowe, koplanarne polichlorowane bifenyle

### Wprowadzenie

Osady powstające w oczyszczalniach ścieków są wydzielane bądź wytwarzane ze ścieków w procesie ich oczyszczania. Obecnie po procesach przeróbki w większości trafiają na składowiska odpadów [1]. Obowiązująca w Polsce ustawa o odpadach zalicza osady ściekowe do grupy odpadów niebezpiecznych, szczególnie uciążliwych ze względu na zmienność właściwości fizyczno-chemicznych i sanitarnych. W osadach obecne są mikroorganizmy chorobotwórcze, jony metali ciężkich, a także mikrozanieczyszczenia organiczne, m.in. polichlorowane bifenyle (PCB) [2-4]. Obowiązujące w Polsce przepisy prawne nie określają dopuszczalnej zawartości PCB w osadach ściekowych. Jednak związki te mogą wpływać negatywnie na środowisko naturalne, np. udokumentowane badania potwierdzają rakotwórcze i toksyczne właściwości PCB, a także ich zdolności do biokumulacji w żywych tkankach [4, 5]. Unia Europejska, dostrzegając problem globalnego zagrożenia środowiska polichlorowanymi bifenylami, uznała za konieczne opracowanie odpowiednich przepisów, które określałyby dopuszczalne stężenia tych związków w osadach ściekowych przeznaczonych do rolniczego zagospodarowania. W związku z powyższym 27 kwietnia 2000 roku kraje członkowskie UE wysunęły projekt nowej dyrektywy, tzw. „Dyrektywy osadowej”. W projekcie tym określono dopuszczalne stężenie PCB w osadach ściekowych wynoszące

0,8 mg/kg s.m. dla sumy siedmiu kongenerów [6]. Jednak wśród tych siedmiu kongenerów nie uwzględniono koplarnych PCB 77, 81, 126, 169, tzw. non-orto, które są analogami bardzo silnej toksyny, tj. 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioksyny, określanej skrótem TCDD. Jest to związek o silnym potencjale rakotwórczym. Trzy kongenery PCB o kodach: 77, 126 i 169 są najsilniejszymi toksycznymi i biochemicznie aktywnymi spośród wszystkich PCB. Kongener o kodzie 81 nie jest tak silnie toksyczny i aktywny biochemicznie jak trzy pozostałe [5]. Toksyczność poszczególnych kongenerów określa się za pomocą specjalnie zdefiniowanego ekwiwalentnego współczynnika toksyczności (TEF) właśnie w stosunku do TCDD. Normowana zawartość koplarnych PCB jest podawana jako względny poziom toksyczności TEQ [7, 8].

W związku z członkostwem Polski w UE w najbliższym czasie ważne jest wskazanie takiej metody przeróbki osadów ściekowych, dzięki której będzie można uzyskać wysoki stopień usuwania polichlorowanych bifenyli i jednocześnie monitorować obecność koplarnych PCB w osadach. Jedną z obiecujących metod przeróbki osadów ściekowych jest proces beztlenowej fermentacji metanowej [9, 10].

Przeprowadzono badania mające na celu ocenę wpływu fermentacji termofilowo-mezofilowej na zmianę toksyczności koplarnych PCB (77, 126, 163) i zawartości siedmiu kongenerów o kodach: 28, 52, 101, 118, 138, 153 i 180 w osadach ściekowych. Powyższy proces fermentacji przebiegał w dwóch etapach. Najpierw prowadzono hydrolizę osadu surowego (S) w 55°C przez 5 dni, następnie zhydrolizowany osad surowy zaszczerpiony osadem fermentującym (F) w stosunku objętościowym 1:2 (S+F) poddawano fermentacji metanowej mezofilowej w temperaturze 37°C ( $\pm 1^\circ\text{C}$ ). Oznaczano zawartości PCB przed i po hydrolizie oraz w 0, 7 i 15 dobie fermentacji mezofilowej.

## 1. Materiał i metodyka badań

### 1.1. Osady ściekowe

Badaniami objęto osady ściekowe z miejskiej oczyszczalni ścieków, w której około 25% łącznej ilości doprowadzanych ścieków stanowią ścieki przemysłowe, pochodzące głównie z przemysłu metalurgicznego, włókienniczego i spożywczego. Jest to klasyczna oczyszczalnia mechaniczno-biologiczna, bazująca na metodzie osadu czynnego z wykorzystaniem procesów nitryfikacji, denitryfikacji oraz symultanicznego chemicznego strącania fosforu koagulantem PIX. Stabilizacja powstających osadów prowadzona jest metodą beztlenową. Osady surowe zagęszczane są w lejach osadowych osadników wstępnych, natomiast osady nadmierne w zagęszczaczu mechanicznym.

Materiałem badawczym były osady: surowy (S) i fermentujący (F). Osady pobrano jednorazowo, surowy z osadników wstępnych, a osad fermentujący z zamkniętej komory fermentacyjnej. Każdy osad przed rozpoczęciem badań cedzono przez sito o średnicy oczek 3 mm.

## 1.2. Metodyka badań

Proces fermentacji termofilowo-mezofilowej przebiegał w dwóch etapach. W pierwszym prowadzono biochemiczną hydrolizę osadu surowego S przez 5 dób w temperaturze 55°C. W drugim etapie mieszaninę osadów (S+F) poddawano fermentacji metanowej mezofilowej w temperaturze 37°C ( $\pm 1^\circ\text{C}$ ). Proces fermentacji metanowej mezofilowej prowadzono przez 15 dób.

W procesie fermentacji termofilowej założenie hodowli polegało na jednorazowym napełnieniu bioreaktorów osadem surowym, które umieszczono w cieplarni o temperaturze 55°C i poddawano hydrolizie. Następnie zhydrolizowany osad surowy zaszczerpiono osadem fermentującym w stosunku objętościowym 1:2 i otrzymano mieszaninę osadów (S+F). Osad fermentujący wprowadzono w celu zaszczerpienia mikroflorą bakteryjną przystosowaną do prowadzenia fermentacji mezofilowej. Otrzymaną mieszaninę (S+F) wprowadzono do bioreaktorów i umieszczono w cieplarni o temperaturze 37°C ( $\pm 1^\circ\text{C}$ ).

Procesy przeprowadzono w bioreaktorach z możliwością pomiaru ilości powstającego biogazu i pobrania do analizy próbek biogazu. Zawartość bioreaktorów mieszano dwukrotnie w ciągu doby w celu rozbicia kożucha, utrudniającego przechodzenie gazu do przestrzeni nadosadowej oraz w celu ułatwienia kontaktu między osadem a mikroflorą bakteryjną. Manometryczny pomiar ilości powstającego biogazu prowadzono w odstępach 24-godzinnych, natomiast po 1, 3, 5 dobie hydrolizy oraz po 1, 4, 7, 10 i 15 dobie fermentacji mezofilowej przeprowadzono analizy składu gazu metodą chromatografii gazowej (chromatograf gazowy z detektorem TCD, model Agilent GC 6890 firmy Agilent Technologies).

Zarówno przed, jak i po hydrolizie oraz w 0, 7 i 15 dobie fermentacji oznaczano wybrane właściwości osadów: uwodnienie, suchą pozostałość, pozostałość po prażeniu, straty po prażeniu - metodą bezpośrednią wagową, a w cieczach osadowych: pH, zasadowość - potencjometrycznie, lotne kwasy tłuszczowe (LKT) - miareczkowo wobec fenoloftaleiny. Oznaczenia prowadzono w trzech powtórzeniach.

Do ekstrakcji PCB stosowano osad odwirowany w wirówce laboratoryjnej, który odparowywano na łaźni wodnej i suszono w suszarce w temp. 105°C do stałej masy [10]. Po rozdrobnieniu w moździerzu porcelanowym osad przesiewano przez sito o średnicy oczek 0,1 mm. Następnie do kolby stożkowej odważano 2 g osadu ( $\pm 0,001$  g) i zalewano 30 cm<sup>3</sup> heksanu. Kolbę umieszczano na 30 min w łaźni ultradźwiękowej i poddawano sonifikacji. Następnie próbę odwirowywano. Otrzymany ekstrakt oczyszczano, przepuszczając przez wstępnie kondycjonowane kolumny typu BAKERBOND spe Silica Gel (SiOH). Uzyskany przesącz zatężano w strumieniu azotu. Następnie dodawano 30 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O oraz metanol do uzyskania klarownego roztworu. Roztwór przesączano przez kolumny typu BAKERBOND spe octadecyl C<sub>18</sub>. Następnie PCB wymywano z sorbentu, przepłukując go heksanem. Otrzymany ekstrakt zatężano w strumieniu azotu do objętości 1 cm<sup>3</sup> przy użyciu pompy próżniowej w stałej temperaturze 40°C.

Analizę jakościowo-ilościową wybranych kongenerów PCB prowadzono metodą CGC-MS. Zastosowano dozownik on-column. Procedurę ekstrakcji i pomiarów ilościowo-jakościowych PCB w próbkach osadów ściekowych wykonywano rów-

noległe w trzykrotnym powtórzeniu, zachowując te same warunki oznaczeń. W celu sprawdzenia poprawności przyjętej metodyki ekstrakcji PCB z badanych osadów określono odzyski. Dlatego odpowiednie osady wzbogacono mieszaniną wzorcową PCB firmy dr Ehrenstofera o stężeniu 10 ng/μl i przeprowadzono oznaczenie PCB według procedur opisanych powyżej. Otrzymane wartości odzysków wynosiły od 65 do 87% i mieściły się w zakresie opisanym w literaturze jako poprawne [11-13]. Precyzję oznaczeń oceniano, podając wartości względnego odchylenia standardowego. Stężenia badanych związków podawano w μg/kg s.m. z dokładnością do 0,01 μg/kg s.m.

Względny poziom toksyczności TEQ obliczono, korzystając z tzw. współczynników toksyczności TEF [8], które określają względną toksyczność każdego koplanarnego kongeneru PCB w odniesieniu do TCDD, dla którego przyjęto współczynnik równy 1. Sumując pomnożone stężenia poszczególnych koplanarnych PCB oznaczone w osadach ściekowych przez odpowiadające im jednostkowe współczynniki TEF, otrzymano wartość liczbową nazwaną poziomem toksyczności analizowanej próbki - TEQ.

## 2. Wyniki badań

### 2.1. Wybrane właściwości osadów ściekowych

Podczas hydrolizy i fermentacji metanowej mezofilowej w osadach ściekowych i cieczach osadowych oznaczono wskaźniki, których wartości przedstawiono w tabeli 1.

Oceniając wartości wybranych wskaźników dla osadu surowego poddawanego biochemicznej hydrolizie w 55°C, stwierdzono nieznaczny spadek pH. Wykazano wzrost stężenia LKT w cieczy osadowej z 480 do 1654 mgCH<sub>3</sub>COOH/dm<sup>3</sup>, spadek suchej pozostałości wynosił z 43,49 do 39,84 g/dm<sup>3</sup>, strat przy prażeniu z 32,24 do 28,84 g/dm<sup>3</sup>. Osady użyte w procesie hydrolizy charakteryzował stopień uwodnienia powyżej 95%.

Podczas fermentacji mezofilowej mieszaniny osadów (S+F) zasadowość ogólna cieczy osadowej wzrosła z 52,6 do 77 mval/dm<sup>3</sup>, stężenie LKT zmalało z 806 do 223 mgCH<sub>3</sub>COOH/dm<sup>3</sup> i nie przekroczyło granicznej wartości 2000 mgCH<sub>3</sub>COOH/dm<sup>3</sup>. W trakcie prowadzenia fermentacji mezofilowej zawartość OWO w cieczy zmalała z 1122 do 495 mgC/dm<sup>3</sup>. Sucha pozostałość zmalała z 29,33 do 23,598 g/dm<sup>3</sup>, straty przy prażeniu z 20,37 do 12,85 g/dm<sup>3</sup> oraz pozostałość po prażeniu z 8,96 do 10,75 g/dm<sup>3</sup>. Uwodnienie badanych osadów wynosiło powyżej 97%.

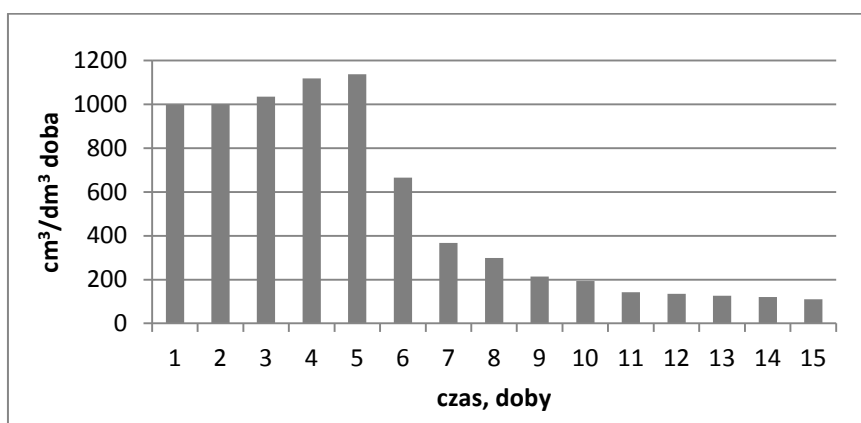
Największą ilość biogazu uzyskano w 5 dobie fermentacji (rys. 1). Od tego dnia aż do końca procesu ilość powstającego gazu ulegała obniżeniu. Podczas fermentacji 1 dm<sup>3</sup> osadu S+F uzyskano w 5 dobie procesu 1138 cm<sup>3</sup> gazu, natomiast podczas całego procesu fermentacji 7663 cm<sup>3</sup> gazu. Procentowa zawartość metanu w biogazie (tab. 2) w 7 dobie prowadzenia fermentacji osadów S+F była największa; wynosiła 65,0% i utrzymywała się do końca procesu na poziomie 58÷61%.

Tabela 1

## Wybrane właściwości osadów

Wskaźniki	Jednostka	Hydroliza osadu S, czas procesu, d		Fermentacja osadu S+F, czas procesu, d		
		0	5	0	7	15
pH*	-	7,54	7,22	7,96	7,90	7,89
Zasadowość*	mvalCaCO <sub>3</sub> /dm <sup>3</sup>	8,8	21,6	52,6	70,8	77,0
LKT*	mgCH <sub>3</sub> COOH/dm <sup>3</sup>	480	1654	806	343	223
Uwodnienie	%	95,76	96,02	97,07	97,39	97,64
Sucha pozostałość	g/dm <sup>3</sup>	43,49	39,84	29,33	26,11	23,60
Straty po prażeniu (subst. organiczne)	g/dm <sup>3</sup>	32,24	28,84	20,37	14,39	12,85
	%	74,1	72,4	69,4	55,1	54,4
Pozostałość po prażeniu (subst. mineralne)	g/dm <sup>3</sup>	11,25	11,0	8,96	11,72	10,75
	%	25,9	27,6	30,5	44,9	45,6
OWO*	mgC/dm <sup>3</sup>	351	2150	1122	565	495

\* pomiar w cieczy osadowej



Rys. 1. Dobowa produkcja biogazu w procesie fermentacji

Tabela 2

Zawartość CH<sub>4</sub> i CO<sub>2</sub> w biogazie

Skład biogazu	Hydroliza osadu S, czas procesu, d			Fermentacja osadu S+F, czas procesu, d				
	1	3	5	1	4	7	11	15
CH <sub>4</sub> , %	0	0,9	11,6	32,8	62,8	65,0	58,4	61,4
CO <sub>2</sub> , %	22,4	39,5	38,7	32,4	29,6	28,0	34,4	29,0

## 2.2. Zawartość PCB w osadach ściekowych

W tabeli 3 zestawiono wyniki badań dotyczące stężeń PCB w osadach ściekowych poddawanych fermentacji termofilowo-mezofilowej.

Tabela 3

Stężenie PCB [ $\mu\text{g}/\text{kg}$  s.m.] w osadach ściekowych podczas fermentacji termofilowo-mezofilowej

Kongenery	Hydroliza osadu S, czas procesu, d		Fermentacja mezofilowa osadu S+F, czas procesu, d		
	0	5	0	7	15
PCB 28	0,46	nd <sup>1</sup>	0,46	nd	nd
PCB 52	0,37	1,71	1,80	4,45	4,25
PCB 101	0,46	nd	3,47	4,67	4,64
PCB 118	0,37	1,72	1,01	nd	nd
PCB 138	0,48	4,03	4,96	4,59	nd
PCB 153	0,75	4,74	5,01	0,69	nd
PCB 180	0,90	4,87	5,43	nd	nd
<b><math>\Sigma</math>PCB</b>	<b>3,79</b>	<b>17,07</b>	<b>21,68</b>	<b>14,4</b>	<b>8,89</b>
Koplanarne					
PCB 77	0,50	nd	0,92	3,85	nd
PCB 126	0,94	nd	7,03	5,71	0,60
PCB 169	3,64	1,07	13,31	10,67	nd
<b><math>\Sigma</math>PCB</b>	<b>5,08</b>	<b>1,07</b>	<b>21,26</b>	<b>20,23</b>	<b>0,60</b>
<b>TEQ PCB</b>	<b>0,13</b>	<b>0,01</b>	<b>0,84</b>	<b>0,68</b>	<b>0,06</b>

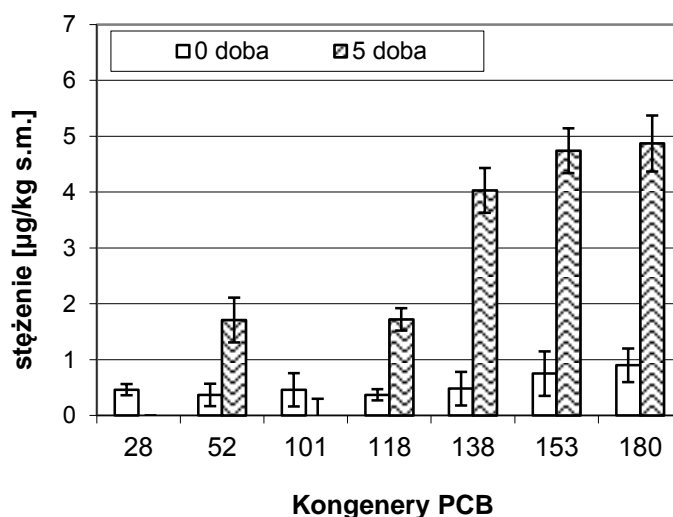
<sup>1</sup> nd - poniżej granicy wykrywalności 0,01  $\mu\text{g}/\text{kg}$  s.m.

W osadach podczas hydrolizy oznaczano koplanarne PCB o kodach: 77, 126 i 169 oraz siedem chlorowanych bifenyli wytypowanych w Dyrektywie osadowej [6]: 28, 52, 101, 118, 138, 153 i 18. Analiza ilościowo-jakościowa wykazała obecność wszystkich analizowanych kongenerów w osadzie surowym S. Ich sumaryczne stężenie było na poziomie 3,79  $\mu\text{g}/\text{kg}$  s.m. Po procesie hydrolizy stężenie koplanarnych PCB zmalało 4,7-krotnie, natomiast stężenie pozostałych kongenerów wzrosło 4,5-krotnie. Wykazano, że po hydrolizie wzrosło stężenie PCB z większą zawartością atomów chloru w cząsteczce, zawierających od 5 do 7 atomów, lecz nie oznaczono mniej schlorowanych bifenyli, tj. PCB 28 i 101 (rys. 2) oraz koplanarnych: tetrachlorobifenylu (PCB 77) i pentachlorobifenylu (PCB 126) (rys. 3).

Mieszanina osadu S+F wykorzystana do procesu fermentacji mezofilowej charakteryzowała się niewielkimi różnicami zawartości PCB w stosunku do osadu S po 5 dobie, co wynikało z wprowadzenia do mieszaniny PCB obecnych w osadzie przefermentowanym i niejednorodności matrycy. Podczas fermentacji mezofilowej mieszaniny osadów (S+F) wykazano, że sumaryczne stężenie zarówno koplanarnych, jak i siedmiu PCB zmalało. Znaczące obniżenie zawartości PCB w osadach zaobserwowano dla koplanarnych kongenerów. Sumaryczne stężenie tej grupy PCB w osadach było na poziomie 0,84  $\mu\text{g}/\text{kg}$  s.m., natomiast po procesie fermentacji zmalało. W osadach po fermentacji wykryto tylko jeden koplanarny

PCB o kodzie 126 (rys. 4). Podczas procesu stwierdzono wzrost stężenia bifenyli z małą zawartością atomów chloru w cząsteczce: PCB 52 z 1,80 do 4,25  $\mu\text{g}/\text{kg}$  s.m., oraz PCB 101 z 3,47 do 4,64  $\mu\text{g}/\text{kg}$  s.m., co mogło być spowodowane np. przemianami PCB, modyfikacją matrycy organicznej w osadzie podczas fermentacji. W osadach po procesie fermentacji mezofilowej nie stwierdzono obecności silniej schlorowanych PCB 118, 138, 153, 180 oraz trichlorobifenylu o kodzie 28. Rozkład PCB w osadach oraz ich tendencje do zmniejszania sumarycznego stężenia w procesie fermentacji termo- i mezofilowej potwierdzają wyniki innych autorów. Benabdallah El-Hadaj i inni [14] wykazali, że podczas procesu fermentacji mezofilowej i termofilowej sumaryczne stężenie PCB o kodach 28, 52, 101, 138, 153 i 180 zmalało około 4-krotnie dla mieszaniny osadu surowego i fermentacyjnego, natomiast 3-krotnie dla mieszaniny osadu kondycjonowanego termicznie i fermentacyjnego.

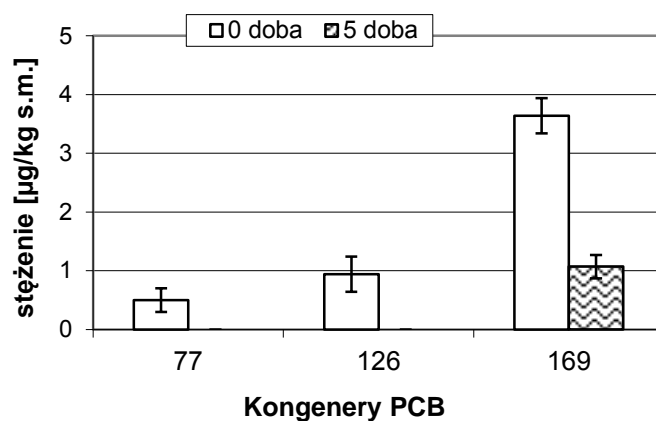
W czasie prowadzonych badań zaobserwowano generalnie zmniejszanie stężenia koplanarnych PCB i ich toksyczności (tab. 3). Toksyczność próbek osadów mierzona w TEQ PCB zmniejszyła się zarówno po hydrolizie, jak i po fermentacji mezofilowej, co sugeruje, że beztlenowa fermentacja wpływa na zmniejszenie toksyczności badanych osadów ze względu na obecność PCB.



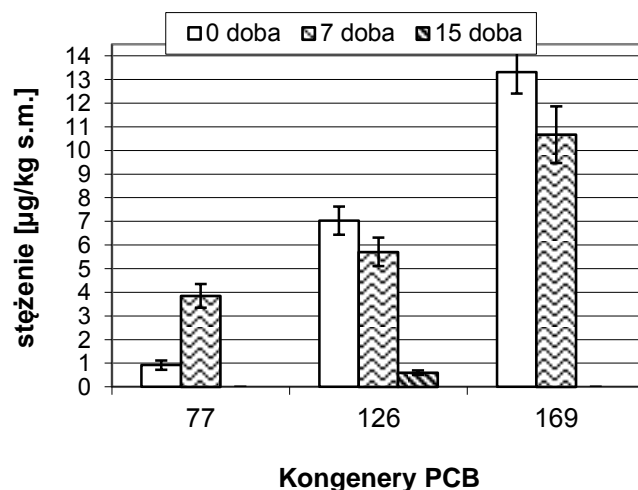
Rys. 2. Stężenia kongenerów PCB w osadzie S podczas hydrolizy w 55°C

PCB są powszechnie uważane za trwałe i trudno biodegradowalne. Jednak w osadach ściekowych mamy do czynienia z bardzo złożoną matrycą chemiczną i biologiczną (mikroorganizmy). Istnieją przesłanki, że zarówno w warunkach anaerobowych, jak i aerobowych PCB mogą ulegać przemianom, polegającym głównie na odchlorowaniu silniej schlorowanych kongenerów do związków o mniejszej zawartości atomów chloru w cząsteczce [15-19]. Przeprowadzone i przedstawione w pracy wyniki potwierdziły zmniejszenie stężenia silniej schlo-

rowanych PCB, które w warunkach beztlenowych, jakie panowały podczas fermentacji osadów, uległy degradacji do związków o mniejszej zawartości chloru w cząsteczce. Rozwijające się w warunkach beztlenowych mikroorganizmy prowadzą proces odchlorowania PCB zawierających większą liczbę atomów chloru w cząsteczce, które następnie ulegają przemianom do niżej chlorowanych bifenyli [17, 18]. Wydajność tego procesu zależy od wysycenia cząsteczek chlorem, ich podstawienia w pozycjach *orto*, *meta* czy *para*, ponieważ badania dowiodły, że atomy chloru podstawione w pozycjach *meta* i *para* łatwo i szybko ulegają biodegradacji, natomiast podstawione w pozycji *orto* hamują biologiczny rozkład PCB [17-19]. Badania potwierdziły, że zawartość w osadach koplarnych PCB 77, 126 i 169, tzw. non-orto, uległa znacznemu obniżeniu w procesie fermentacji.

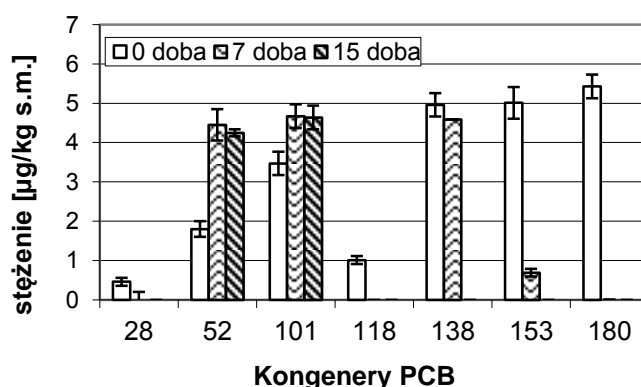


Rys. 3. Stężenia koplarnych kongenerów PCB w osadzie S podczas hydrolizy w 55°C



Rys. 4. Stężenia koplarnych PCB w mieszaninie osadów ściekowych (S+F) podczas fermentacji mezofilowej w 37°C





Rys. 5. Stężenia wybranych kongenerów PCB w mieszaninie osadów ściekowych (S+F) podczas fermentacji mezofilowej w 37°C

## Wnioski

1. Proces hydrolizy osadów prowadzony w 55°C spowodował 13-krotne obniżenie stężenia koplanarnych kongenerów, tj.  $\Sigma$ PCB 77, 126 i 169, natomiast 4,5-krotny wzrost stężenia siedmiu PCB. Po hydrolizie wzrosło stężenie PCB zawierających od 5 do 7 atomów chloru, lecz nie wykryto PCB zawierających małą ilość atomów chloru w cząsteczce, tj. PCB 28 i 101, oraz tetrachlorobifenylu (PCB 77) i pentachlorobifenylu (PCB 126) z grupy koplanarnych.
2. Po procesie fermentacji mezofilowej mieszaniny osadów surowego i przefermentowanego sumaryczne stężenie zarówno koplanarnych, jak i siedmiu PCB zmalało. Znaczące obniżenie stężenia PCB zaobserwowano dla koplanarnych kongenerów.
3. W osadach po 15 dobie fermentacji stwierdzono obecność dwóch kongenerów PCB o kodach: 52 i 101 oraz koplanarnego PCB 126. Brak w osadach PCB o większej liczbie atomów chloru w cząsteczce można tłumaczyć zachodzącą w warunkach beztlenowych biologiczną degradacją polichlorowanych bifenyli polegającą na dechloracji związków.
4. Fermentacja metanowa wpływa korzystnie na biodegradację koplanarnych PCB.
5. Toksyczność osadów mierzona w TEQ PCB zmniejszyła się zarówno po hydrolizie, jak i po fermentacji mezofilowej.

*Praca naukowa finansowana ze środków na naukę jako projekt badawczy N N523 410635.*

## Literatura

- [1] Oleszkiewicz J., Gospodarka osadami ściekowymi, LEM s.c., Kraków 1998.
- [2] Oleszek-Kudlak S., Grabda M., Czaplicka M., Rosik-Dulewska C., Shibata, E., Nakamura T., Fate of PCDD/PCDF during mechanical-biological sludge treatment, Chemosphere 2005, 61, 389.

- [3] Bernacka J., Pawłowska L., Krobski A., Zmiany składu osadów z komunalnych oczyszczalni ścieków w latach 1998-2002, Instytut Ochrony Środowiska, Warszawa 2002.
- [4] Ericson M.D., Analytical Chemistry of PCBs, second edition, CRC, Lewis Publishers Boca Raton, New York 1997.
- [5] Falandysz J., Polichlorowane bifenyle (PCBs) w środowisku: chemia, analiza, toksyczność, stężenia i ocena ryzyka, Fundacja Rozwoju Uniwersytetu Gdańskiego, Gdańsk 1999.
- [6] Working document on sludge - 3rd draft. ENV.E.3/LM, Brussels 2000.
- [7] Rosik-Dulewska C., Oleszek-Kudlak S., Przegląd analitycznych metod stosowanych w oznaczaniu PCDDs, PCDFs i PCBs w próbkach osadów ściekowych, Chemik 2001, 8, 210-215.
- [8] Zwińdziak J., Człowiek-środowisko-zagrożenie, [w:] A. Grochowalski, Zagrożenie chemiczne związane z gospodarowaniem odpadami niebezpiecznymi, Politechnika Wroclawska, Wrocław 2002.
- [9] Płoszaj J., Janosz-Rajczyk M., Rosińska A., Ocena zagrożenia środowiska naturalnego polichlorowanymi bifenylami na tle przepisów krajów Unii Europejskiej, Mat. Konf. nt. Mikrozanieczyszczenia w środowisku człowieka, Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2000, 207-214.
- [10] Dyrektywa Rady Unii Europejskiej z dnia 26.04.1999 r. w sprawie składowania odpadów, Dyrektywa 1999/31/EC.
- [11] Janosz-Rajczyk M., Dąbrowska L., Rosińska A., Płoszaj J., Zakrzewska E., Zmiany ilościowo-jakościowe PCB, WWA i metali ciężkich w kondycjonowanych osadach ściekowych stabilizowanych biochemicznie, seria Monografie nr 120, Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2006.
- [12] Riley C.E., Method development and implementation for co-planar polychlorinated biphenyls (PCBs), Waste Management 2001, 21, 465-470.
- [13] Berset J.D., Holzer R., Determination of coplanar and ortho substituted PCBs in some sewage sludges of Switzerland using HRGC/ECD and HRGC/MSD, Chemosphere 1996, 32, 12, 2317-2333.
- [14] Benabdallah El-Hadj T., Dosta J., Torres R., Mata-Alvarez J., PCB and AOX removal in mesophilic and thermophilic sewage sludge digestion, Biochemical Engineering Journal 2007, 36, 281-287.
- [15] Chang B.V., Chou S.W., Yuan S.Y., Microbial dechlorination of polychlorinated biphenyls in anaerobic sewage sludge, Chemosphere 1999, 39, 1, 45-54.
- [16] Bertin L., Capodicasa S., Occulti F., Girotti S., Marchetti L., Fava F., Microbial processes associated to the decontamination and detoxification of a polluted activated sludge during its anaerobic stabilization, Water Research 2007, 41, 2407-2416.
- [17] Field J.A., Sierra-Alvarez R., Microbial transformation and degradation of polychlorinated biphenyls, Environmental Pollution 2008, 155, 1-12.
- [18] Wiegel J., Qingzhong W., Microbial reductive dehalogenation of polychlorinated biphenyls, FEMS Microbiology Ecology 2000, 32, 1-15.
- [19] Borja J., Taleon J.A., Gallardo S., Polychlorinated biphenyls and their biodegradation, Process Biochemistry 2005, 40, 1999-2013.

### **Change of Coplanar PCBS in Sewage Sludge during Thermophilic-Mesophilic Fermentation**

**In the research sewage sludge from Sewage-Treatment Plant was used. It is a municipal sewage-treatment plant which uses activated sewage sludge method for biological nutrient removal and nitrogen compounds and chemical precipitation (PIX coagulating agent) in order to extract phosphorus.**

**Crude and fermenting sewage sludge was the material. In each stage of the research samples of crude sewage sludge were taken from primary settling tanks. Fermenting sewage sludge was taken once from the bottom of the sewage sludge digestion chamber. The sewage sludge was strained by 3 mm sieve.**

The crude sewage sludge was used in the process of termophilic fermentation. Mixed sewage sludge for mesophilic fermentation process was obtained as a result of mixing crude with fermenting sewage sludge (S+F) in volumetric ratio 1 + 2.

The concentration of coplanar PCBs (77, 126, 169) and seven congeners: 28, 52, 101, 118, 138, 180 in sewage sludge before, during and after termophilic and mesophilic fermentation was determined. On the basis of the obtained results it was concluded that in the sewage sludge the determinial coplanar PCBs concentration decreased after fermentation. In the crude sewage sludge we detected coplanar congeners of PCB total concentration 5.08 µg/kg d.m. before termophilic fermentation and 1.07 µg/kg d.m. after the process. During mesophilic fermentation the reduction of summary concentration of coplanar congeners PCBs from 21.26 to 0.60 µg/kg d.m. was observed.

**Keywords:** termophilic, mesophilic fermentation, sewage sludge, coplanar polychlorinated biphenyls