Inżynieria i Ochrona Środowiska **2010, t. 13, nr 4, s. 287-299**

Agata ROSIŃSKA
Politechnika Częstochowska, Katedra Chemii, Technologii Wody i Ścieków
ul. Dąbrowskiego 69, 42-200 Częstochowa, tel. 34 325 03 64, fax 34 325 04 56
e-mail: rosinska@is.pcz.czest.pl

Fermentacja mezofilowa osadów ściekowych przy zwiększonej zawartości PCB

Przedstawiono wyniki badań dotyczące wpływu procesu fermentacji mezofilowej na zmiany zawartości chlorowanych bifenyli o kodach: 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180 w osadach ściekowych. Oceniono również wpływ zwiększonej zawartości PCB w osadach ściekowych na proces fermentacji mezofilowej. Przedmiotem badań były osady ściekowe pochodzące z miejskiej oczyszczalni ścieków. Proces fermentacji mezofilowej prowadzono w temperaturze 36°C (+/–1°C). Zhydrolizowaną mieszaninę osadów wstępnego i nadmiernego (S+N) zmieszano z osadem fermentującym (F) w stosunku objętościowym 1:2, a następnie wzbogacono mieszaniną wzorcową PCBmix3 i otrzymano osad (S+N+F)z, który poddawano fermentacji metanowej mezofilowej. Badania prowadzono w odniesieniu do układu kontrolnego (S+N+F)k. Wykazano, że fermentacja mezofilowa wpływa korzystnie na degradację PCB. Po procesie stwierdzono zmniejszenie sumarycznej zawartości chlorowanych bifenyli od 53 do 58%.

Słowa kluczowe: **fermentacja mezofilowa, osady ściekowe, polichlorowane bifenyle, degradacja, biosorpcja**

Wprowadzenie

Budowa coraz to większej liczby oczyszczalni ścieków oraz sieci kanalizacyjnych zarówno w Polsce, jak i na świecie jest przyczyną powstawania znacznych ilości osadów ściekowych. Zgodnie z wymaganiami prawnymi przed zdeponowaniem w środowisku osady te wymagają przeróbki, czyli zastosowania takich metod, które zmienią ich właściwości fizyczno-chemiczne, zmniejszą objętość oraz unieszkodliwią pod względem sanitarnym. W osadach mogą znajdować się bowiem mikroorganizmy chorobotwórcze, jony metali ciężkich, ale także mikrozanieczyszczenia organiczne, m.in. polichlorowane bifenyle (PCB) [1-5]. Związki te stanowią poważny problem ekologiczny ze względu na ich dużą odporność chemiczną, słabą podatność na rozkład, wysoką toksyczność i dużą biokumulację [4-6].

Źródłem PCB w osadach ściekowych są zakłady przemysłowe, gospodarstwa domowe, opady suche i mokre, a także myjnie samochodowe, które, mimo że posiadają separatory oddzielające oleje, to w pewnym stopniu i tak mogą wprowadzać do systemu kanalizacji sanitarnej związki PCB [5].

Amerykańska Agencja Ochrony Środowiska zaleca do oznaczania w próbkach środowiskowych 7 kongenerów o następujących kodach (wg IUPAC): PCB 28,

PCB 52, PCB 101, PCB 118, PCB 138, PCB 153, PCB 180. Również w Dyrektywie Osadowej uwzględniono wymienione kongenery i określono ich dopuszczalne sumaryczne stężenie w osadach ściekowych wynoszące 0,8 mg/kg s.m. [7].

W ostatnim czasie poszukuje się efektywnych procesów przeróbki osadów ściekowych, które pozwolą na wyeliminowanie z nich lub zmniejszenie zawartości mikrozanieczyszczeń organicznych oraz pozwolą na uzyskanie bezpiecznego dla środowiska produktu. Jedną z metod przeróbki osadów ściekowych jest fermentacja metanowa, w wyniku której następuje rozkład złożonych wielkocząsteczkowych związków organicznych, prowadzący do ustabilizowania właściwości osadu. W procesie tym oprócz ustabilizowanych osadów uzyskuje się również biogaz, który posiada dobre właściwości energetyczne [8-10].

Zawarte w osadach ściekowych związki polichlorowanych bifenyli mogą ulegać biosorpcji czy degradacji na skutek działalności mikroorganizmów, a rozkład tych zanieczyszczeń określa się wówczas mianem przemian biotycznych. Przemiany te mogą zachodzić w procesie fermentacji metanowej. W warunkach beztlenowych zachodzi proces odchlorowania PCB o większej liczbie atomów chloru w cząsteczce do kongenerów mniej zchlorowanych, które następnie mogą ulegać degradacji przy udziale mikroorganizmów tlenowych [11, 12]. Skuteczność biotycznej degradacji zależy od wielu czynników, m.in. od struktury związku chemicznego, pH, temperatury, dostępności źródeł węgla, obecności lub braku akceptorów elektronów [12-14].

Tematem mało poznanym są przemiany PCB w osadach ściekowych podczas fermentacji metanowej oraz wpływ zaawansowanych procesów przeróbki osadów ściekowych na ilość tych związków w analizowanej matrycy. W większości polskich oczyszczalni zawartość PCB w osadach ściekowych nie przekracza wartości dopuszczalnej 0,8 mg/kg s.m., jednak w sytuacjach awaryjnych zawartość ta może zostać przekroczona. Nie prowadzono dotychczas badań wpływu zwiększonej zawartości PCB na przebieg fermentacji metanowej osadów ściekowych. W niniejszej pracy przeprowadzono badania, których celem było określenie zmian ilościowo-jakościowych wybranych kongenerów PCB w osadach ściekowych poddawanych procesowi fermentacji mezofilowej (36°C). Oceniono również wpływ zwiększonej zawartości PCB w osadach ściekowych na przebieg fermentacji mezofilowej.

1. Materiał i metodyka badań

1.1. Osady ściekowe

Osady ściekowe do badań pobierano z miejskiej oczyszczalni ścieków, do której dopływa mieszanina ścieków bytowo-gospodarczych i przemysłowych. Ocenia się, że około 25% łącznej ilości doprowadzanych ścieków stanowią ścieki przemysłowe, pochodzące głównie z przemysłu metalurgicznego, włókienniczego i spożywczego. Jest to klasyczna oczyszczalnia mechaniczno-biologiczna, ba-

zująca 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 następujące osady: mieszanina wstępnego i nadmiernego (S+N) (proporcja około 4:1) oraz osad przefermentowany (F). Każdy z osadów został pobrany jednokrotnie. Przed rozpoczęciem badań osady ujednolicano, cedząc przez sito o średnicy oczek 3 mm.

1.2. Metodyka badań

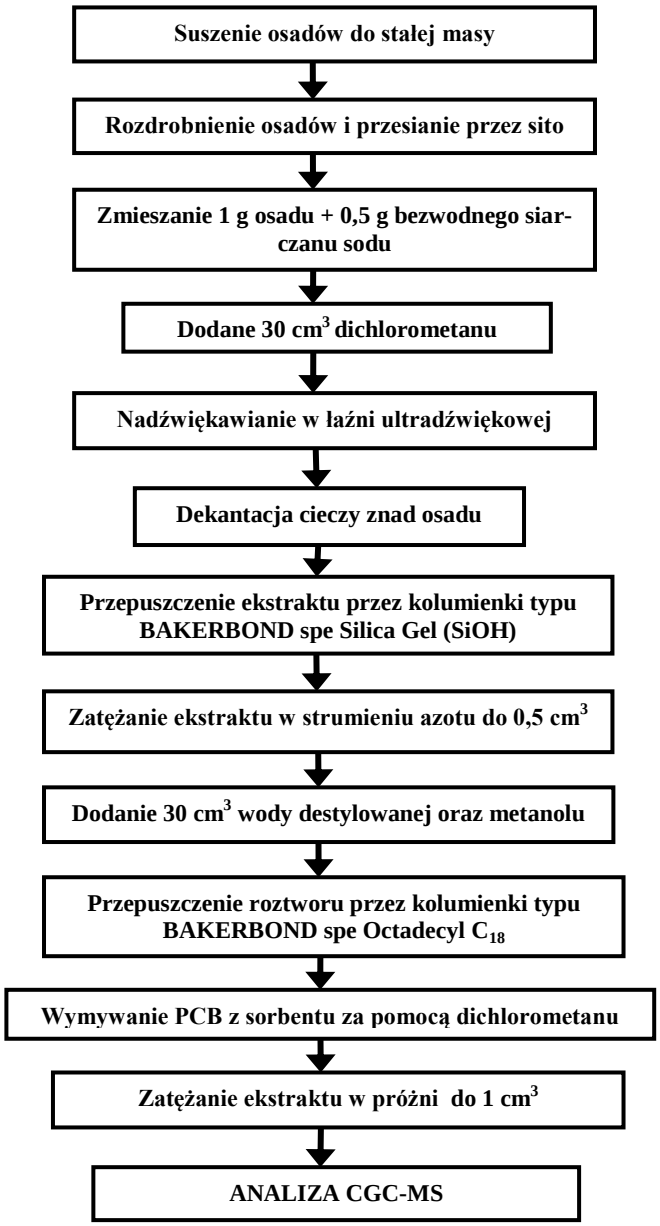
Do procesu fermentacji mezofilowej wykorzystano zhydrolizowaną w temperaturze 55°C mieszaninę osadów (S+N), którą zmieszano z osadem przefermentowanym (F) w proporcji objętościowej 1:2 i otrzymano mieszaninę osadów (S+N+F). Osad (F) dodano w celu wprowadzenia mikroflory bakteryjnej przystosowanej do prowadzenia fermentacji metanowej. Powstałą mieszaniną osadów napełniono 20 bioreaktorów. Następnie osady w 10 reaktorach wzbogacono, wprowadzając mieszaninę wzorcową PCBmix3 firmy dr Ehrenstorfera, zawierającą siedem kongenerów chlorowanych bifenyli o kodach: 28, 52, 101, 118, 138, 153 i 180 i otrzymano osad (S+N+F)z. Sumaryczne stężenie wprowadzonego wzorca PCBmix3 wynosiło 1,884 mg/kg s.m. i było wyższe od dopuszczalnego podanego w Dyrektywie Osadowej. Osady w pozostałych 10 bioreaktorach stanowiły układ kontrolny (S+N+F)k. Tak przygotowane bioreaktory umieszczono w cieplarce w temperaturze 36°C (+/–1°C) i poddano fermentacji mezofilowej. Inkubację prowadzono przez 14 dni. Każdego dnia fermentacji zawartość bioreaktorów mieszano dwukrotnie. Kontrola procesu polegała na codziennym, manometrycznym pomiarze ilości powstającego biogazu w odstępach 24-godzinnych. Dodatkowo przeprowadzono analizę składu gazu fermentacyjnego metodą chromatografii gazowej.

Przed, w trakcie i po procesie mezofilowej fermentacji metanowej wykonano analizę PCB w osadach ściekowych oraz oznaczono wybrane wskaźniki fizyczno-chemiczne: 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.

Próbki osadów ściekowych do oznaczeń PCB przygotowano według schematu przedstawionego na rysunku 1.

Analizę jakościowo-ilościową wybranych kongenerów PCB prowadzono metodą CGC-MS. Zastosowano dozownik on-column. Rozdział poszczególnych kongenerów PCB prowadzono na kolumnie DB-5 o długości 30 m, średnicy 0,25 mm i grubości filmu 0,25 μm. Zastosowano hel jako gaz nośny. Czas analizy wynosił 45 minut, zakres temperatur od 40 do 280°C. Procedurę ekstrakcji i pomiarów ilościowo-jakościowych PCB w próbkach osadów ściekowych wy-

konywano równolegle w trzykrotnym powtórzeniu, zachowując te same warunki oznaczeń.



Rys. 1. Schemat przygotowania próbek osadów ściekowych do oznaczeń PCB

W celu sprawdzenia poprawności przyjętej metodyki ekstrakcji PCB z badanych osadów określono odzyski. W tym celu 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 63 do 82% i mieściły się w zakresie opisanym w literaturze jako poprawne [15-17]. 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.

2. Wyniki badań

2.1. Wybrane właściwości osadów ściekowych

Właściwości fizyczno-chemiczne osadów: przefermentowanego (F), zhydrolizowanej mieszaniny (S+N) oraz osadu kontrolnego (S+N+F)k i wzbogaconego (S+N+F)z podczas fermentacji mezofilowej podano w tabelach 1 i 2.

Tabela 1

Wybrane właściwości fizyczno-chemiczne osadów ściekowych wyjściowych oraz kontrolnego (S+N+F)k podczas fermentacji mezofilowej

Wskaźniki	Jednostka	Osady wyjściowe		Fermentacja osadu (S+N+F)k czas procesu, d		
		F	(S+N)	0	7	14
pH[1)]	-	7,0	6,9	7,9	7,8	7,7
Zasadowość[1)]	mval$CaCO_3$/dm^3	2950	1700	2600	3300	3520
LKT[1)]	mgCH_3COOH/dm^3	163	3386	1183	137	120
OWO[1)]	mgC/dm^3	438	3190	1520	899	677
Uwodnienie	%	98,1	97,0	97,7	98,1	98,5
Sucha pozostałość	g/dm^3	19,37	27,76	22,73	18,08	17,07
Straty po prażeniu (subst. organiczne)	g/dm^3	11,73	19,75	14,58	10,89	9,71
	%	60,56	71,15	64,14	60,23	56,88
Pozost. po prażeniu (subst. mineralne)	g/dm^3	7,64	8,01	8,15	8,19	7,36
	%	39,44	28,85	35,86	39,77	43,12

[1)] pomiar w cieczy osadowej

Przefermentowany osad (F) cechował się obojętnym odczynem. Zasadowość ogólna cieczy osadowej była równa 2950 mval$CaCO_3$/dm^3, a stężenie lotnych kwasów tłuszczowych wynosiło 163 mgCH_3COOH/dm^3. Osad fermentujący charakteryzował się wyższym uwodnieniem od zhydrolizowanej mieszaniny (S+N).

Zawartość substancji organicznych w mieszaninie osadu (S+N) wynosiła 71,15%. W cieczy osadowej stwierdzono wyższe stężenie lotnych kwasów tłuszczowych - 3386 mgCH_3COOH/dm^3 oraz wyższą wartość OWO, która wynosiła 3386 mgC/dm^3.

Tabela 2

Wybrane właściwości fizyczno-chemiczne osadów ściekowych (S+N+F)z wzbogaconych mieszaniną wzorcową PCB podczas fermentacji mezofilowej

Wskaźniki	Jednostka	Fermentacja osadu (S+N+F)z czas procesu, d		
		0	7	14
pH[1)]	-	7,9	7,8	7,8
Zasadowość[1)]	mval$CaCO_3$/dm^3	2630	3020	3330
LKT[1)]	mgCH_3COOH/dm^3	1180	223	129
OWO[1)]	mgC/dm^3	1490	788	518
Uwodnienie	%	97,7	98,0	98,8
Sucha pozostałość	g/dm^3	22,70	18,53	12,00
Straty po prażeniu (subst. organiczne)	g/dm^3	14,62	11,36	7,06
	%	64,44	61,13	58,83
Pozost. po prażeniu (subst. mineralne)	g/dm^3	8,18	7,17	4,94
	%	35,59	38,69	15,28

[1)] pomiar w cieczy osadowej

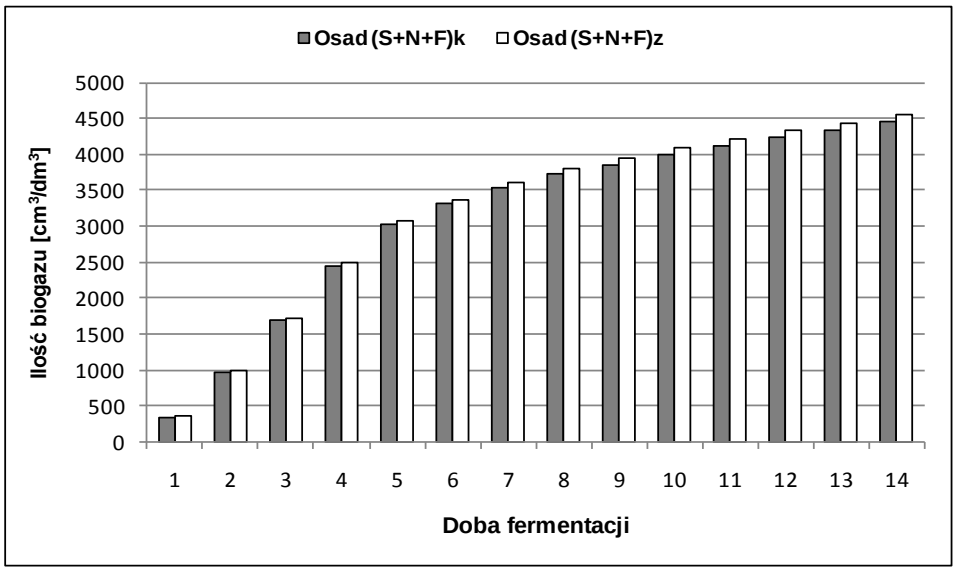
Podczas procesu fermentacji mezofilowej w cieczy osadowej osadu kontrolnego (S+N+F)k wykazano zmniejszenie wartości pH z 7,9 do 7,7, również ilość wyprodukowanych lotnych kwasów tłuszczowych zmniejszyła się po 14 dobach fermentacji z 1183 do 120 mgCH_3COOH/dm^3. W osadzie kontrolnym stwierdzono zmniejszenie suchej pozostałości z 22,73 do 17,07 g/dm^3, zawartości substancji organicznych z 64,14 do 56,88% i pozostałości po prażeniu z 8,15 do 7,36 g/dm^3.

W cieczach osadowych osadów (S+N+F)z wzbogaconych mieszaniną wzorcową PCB i poddanych mezofilowej fermentacji wykazano porównywalne pH, którego wartość mieściła się w zalecanym przedziale (od 6,5 do 8,5) dla prawidłowego prowadzenia procesu fermentacji metanowej. Zasadowość ogólna wzrosła z 2630 do 3330 mval$CaCO_3$/dm^3. Podczas procesu fermentacji zawartość lotnych kwasów tłuszczowych była mniejsza niż w cieczy osadowej osadu kontrolnego. W ostatniej dobie procesu zaobserwowano znaczny spadek stężenia lotnych kwasów tłuszczowych z wartości początkowej 1183 do 129 mgCH_3COOH/dm^3. Spadek stężenia LKT w poszczególnych dobach świadczył o przebiegu ostatniej fazy fermentacji, czyli metanogenezy, podczas której nastąpiła stabilizacja wytworzonych wcześniej produktów. Sucha pozostałość w osadzie zaszczepionym zmalała z 22,70 do 12,00 g/dm^3, straty przy prażeniu z 14,62 do 7,06 g/dm^3 oraz pozostałość po prażeniu z 8,18 do 4,94 g/dm^3. Osady (S+N+F)z zaszczepione mieszaniną wzorcową PCB charakteryzowały się wysokim stopniem uwodnienia wynoszącym ponad 97,7%.

Dla osadów kontrolnego i ze zwiększoną zawartością PCB proces stabilizacji najintensywniej przebiegał w pierwszych czterech dobach, o czym świadczyła ilość wytwarzającego się biogazu. Największą całkowitą produkcję biogazu uzy-

skano dla osadu ze zwiększoną zawartością PCB. Jednak nie była to znacząca różnica, ponieważ stwierdzono wzrost sumarycznej ilości powstałego biogazu o 2% w porównaniu z osadem kontrolnym. Sumaryczną produkcję biogazu podczas fermentacji metanowej badanych osadów przedstawiono na rysunku 2.

W tabeli 3 podano skład jakościowy biogazu w wybranych dobach fermentacji. Zarówno dla osadu kontrolnego, jak i wzbogaconego PCBmix3 ilość wyprodukowanego CH_4 była porównywalna. Największą procentową zawartość metanu w biogazie z osadu kontrolnego stwierdzono w dziewiątej dobie, wynosiła ona 63,55%, a z osadu ze zwiększoną zawartością PCB w szóstej dobie (65,43%).



Rys. 2. Sumaryczna produkcja biogazu uzyskana po kolejnych dobach fermentacji mezofilowej osadów (S+N+F)k i (S+N+F)z

Tabela 3

Zawartość CH_4 i CO_2 w biogazie powstającym podczas fermentacji mezofilowej osadów(S+N+F)k i (S+N+F)z

Składniki biogazu	Fermentacja mezofilowa czas procesu, doby									
	1	3	6	9	13	1	3	6	9	13
	Osad (S+N+F)k					Osad (S+N+F)z				
CH_4 % obj.	24,32	59,95	56,28	63,55	60,92	26,44	57,87	65,43	61,61	59,19
CO_2 % obj.	18,79	27,95	30,27	34,49	33,95	19,41	29,49	29,28	34,39	33,46

2.2. Zawartość PCB w osadach ściekowych

Zawartości wybranych kongenerów PCB podczas fermentacji mezofilowej w układach: kontrolnym (S+N+F)k i wzbogaconym mieszaniną wzorcową PCB (S+N+F)z przedstawiono w tabelach 4 i 5 oraz na rysunkach 3 i 4.

Analiza osadów wyjściowych wykazała obecność wszystkich badanych kongenerów PCB, tylko w osadzie przefermentowanym, użytym do zaszczepienia osadów zhydrolizowanych, nie stwierdzono obecności izomeru o kodzie 118. Sumaryczne stężenie pozostałych sześciu kongenerów PCB w tym osadzie wynosiło 10,61 μg/kg s.m. W osadzie kontrolnym (S+N+F)k dominowały wyżej chlorowane bifenyle zawierające od pięciu do sześciu atomów chloru w cząsteczce. Najwyższą zawartość oznaczono dla heksachlorobifenylu o kodzie 153 (26,07 μg/kg s.m.). Niewielki udział, tj. około 8%, stanowiły niżej chlorowane PCB należące do tri- i tetrachlorobifenyli. W siódmej dobie procesu osad kontrolny charakteryzował się mniejszą zawartością zarówno wyżej, jak i niżej chlorowanych PCB. Sumaryczne stężenie PCB zmniejszyło się o 29%. W osadach wzbogaconych mieszaniną wzorcową PCB (S+N+F)z sumaryczne stężenie chlorowanych bifenyli z małą zawartością chloru w cząsteczce wynosiło 384,26 μg/kg s.m., natomiast z dużą zawartością - 1619,36 μg/kg s.m. W dziewiątej dobie fermentacji mezofilowej sumaryczna zawartość PCB zmalała 2-krotnie w osadzie kontrolnym (S+N+F)k i 3,5-krotnie w osadzie wzbogaconym (S+N+F)z. Zawartość niżej chlorowanych PCB w osadzie (S+N+F)k zmalała o 37%, a wyżej chlorowanych o 50%, w osadzie wzbogaconym (S+N+F)z zmniejszyła się o ponad 66% zarówno dla wyżej, jak i niżej chlorowanych bifenyli. W dobie czternastej zaobserwowano wzrost zawartość PCB mających od trzech do pięciu atomów chloru w cząsteczce. Ostatnie doby fermentacji były „przełomowe" dla intensywnej degradacji wyżej chlorowanych bifenyli do kongenerów zawierających mniej atomów chloru w cząsteczce, co potwierdzają doniesienia literaturowe, że w warunkach beztlenowych biodegradacja PCB polega na odchorowaniu chlorowanych bifenyli zawierających dużą liczbę atomów chloru w cząsteczce [14, 18-23].

Fakt ten zaobserwowano szczególnie dla osadu zaszczepionego (S+N+F)z, gdzie nastąpił 4- i 3-krotny wzrost zawartości odpowiednio trichlorobifenylu o kodzie 28 oraz tetrachlorobifenylu 52 w odniesieniu do dziewiątej doby procesu. Wzrost zawartości niżej chlorowanych kongenerów PCB w osadach ściekowych jest prawdopodobnie spowodowany tym, że biologiczne przekształcenie wyżej do niżej chlorowanych PCB zachodziło szybciej niż biologiczny rozkład bifenyli o mniejszej liczbie atomów chloru w cząsteczce. Zmniejszenie zawartości wyżej chlorowanych PCB można też tłumaczyć ich biosorpcją, która zależy wprost proporcjonalnie od liczby atomów chloru w cząsteczce [11]. Redukcyjne odchlorowanie wyżej chlorowanych do niżej chlorowanych PCB jest procesem korzystnym, ponieważ PCB zawierające mniej atomów chloru w cząsteczce są generalnie mniej toksyczne [24].

W ostatnim dniu fermentacji mezofilowej stwierdzono zarówno w osadzie ze zwiększoną zawartością PCB, jak i w osadzie kontrolnym zmniejszenie suma-

rycznego stężenia chlorowanych bifenyli odpowiednio o 58 i 53%. Redukcyjne odchlorowanie PCB w osadach ściekowych oraz ich tendencje do zmniejszania sumarycznej zawartości w procesie fermentacji termo- i mezofilowej wykazali Benabdallah El-Hadaj i inni. Podczas procesu fermentacji mezofilowej uzyskali zmniejszenie sumarycznego stężenia PCB (28, 52, 101, 138, 153 i 180) o 33÷58% [25].

Tabela 4

Zawartość PCB (µg/kg s.m.) przed i podczas fermentacji mezofilowej osadu kontrolnego (S+N+F)k

Kongenery	Przed fermentacją Osady wyjściowe		Fermentacja mezofilowa osadu (S+N+F)k czas procesu, doby		
	F	(S+N+F)k	7	9	14
PCB 28	0,84±0,2	4,66±1,0	3,82±0,9	3,03±0,7	5,14±0,6
PCB 52	1,35±0,5	1,90±0,7	1,90±0,7	1,08±0,6	2,59±0,8
PCB 101	2,50±0,6	4,63±0,9	4,39±0,9	2,82±0,9	3,67±1,1
PCB 118	nd[1]	22,06±1,5	9,99±1,4	7,92±1,2	2,18±0,9
PCB 138	3,40±0,8	16,86±1,6	14,80±1,8	9,24±1,6	6,31±1,4
PCB 153	1,65±0,9	26,07±1,8	19,38±1,8	14,56±1,6	10,82±1,4
PCB 180	0,87±0,4	2,08±0,5	1,37±0,6	0,78±0,2	0,54±0,1
∑PCB	**10,61**	**78,26**	**55,65**	**39,43**	**36,42**

[1]nd - poniżej granicy wykrywalności 0,01 µg/kg s.m.

Tabela 5

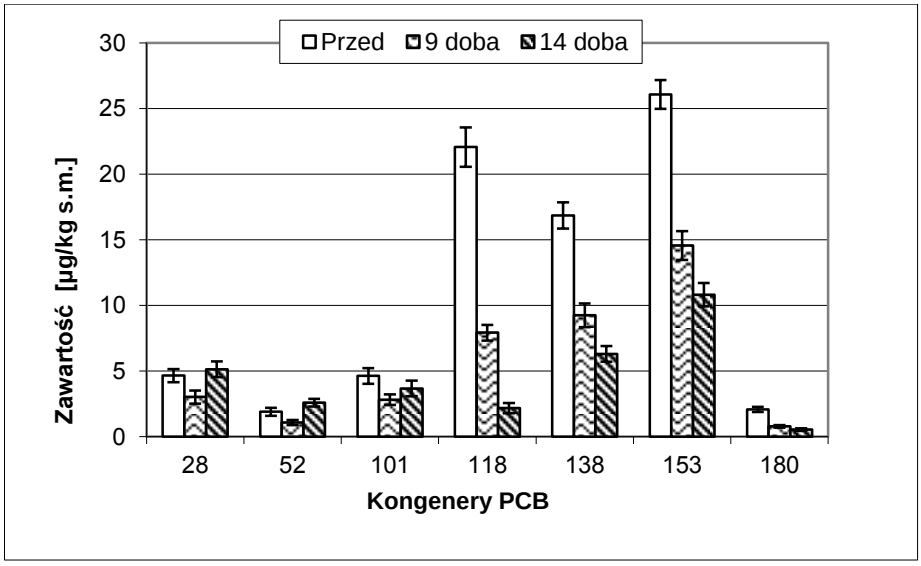
Zawartość PCB (µg/kg s.m.) przed i podczas fermentacji mezofilowej osadu wzbogaconego (S+N+F)z

Kongenery	Przed fermentacją Osady wyjściowe		Fermentacja mezofilowa osadu (S+N+F)z czas procesu, doby		
	F	(S+N+F)z	7	9	14
PCB 28	0,84±0,2	151,01±2,4	150,20±2,4	45,60±2,1	181,41±2,4
PCB 52	1,35±0,5	233,25±2,1	232,25±2,3	83,31±2,4	231,78±2,3
PCB 101	2,50±0,6	260,02±2,8	260,50±2,7	96,83±2,5	116,42±2,2
PCB 118	nd[1]	323,16±2,8	324,20±2,9	87,3±2,9	103,33±2,7
PCB 138	3,40±0,8	372,48±3,4	371,45±3,8	90,36±4,0	78,77±3,8
PCB 153	1,65±0,9	375,26±3,6	374,10±1,9	89,41±2,0	67,98±2,3
PCB 180	0,87±0,4	288,41±4,1	289,70±3,9	70,21±3,8	68,32±3,0
∑PCB	**10,61**	**2003,62**	**2002,40**	**563,02**	**848,01**

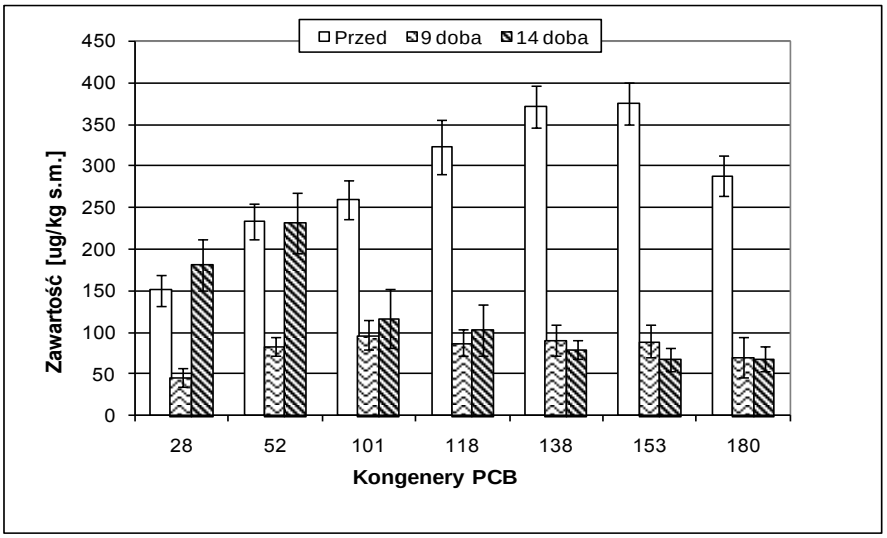
[1]nd - poniżej granicy wykrywalności 0,01 µg/kg s.m.

PCB są powszechnie uważane za trwałe i trudno biodegradowalne. Jednak w osadach ściekowych mamy do czynienia ze złożoną matrycą chemiczną i biologiczną (mikroorganizmy). Według danych literaturowych w warunkach beztlenowych może dochodzić do biodegradacji PCB przy współudziale mikroorganizmów znajdujących się w osadach ściekowych. Efektywność tego procesu zależy od liczby podstawników chloru w cząsteczce bifenylu oraz ich położenia w pierścieniu bifenylowym. Badania dowiodły, że atomy chloru podstawione w pozycjach *meta* i *para* lepiej i szybciej ulegają biodegradacji, natomiast podstawione w pozycji *orto* hamują biologiczny rozkład PCB [14]. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że podstawienie atomów chloru w pozycji *orto* spowalniało biologiczną degradację. Przykładem mogą być dwa kongenery PCB 138 i 153, w których atomy chloru usytuowane są w pozycjach *orto*, ale również w *meta* i *para*. Po przeprowadzeniu fermentacji mezofilowej osadów (S+N+F)k stężenie tych kongenerów było około 2,5-krotnie niższe po zakończeniu procesu, natomiast dla PCB 180, w cząsteczce którego trzy atomy chloru usytuowane są w pozycji *meta*, stwierdzono ponad 4-krotne obniżenie zawartości.

Podczas prowadzenia procesu fermentacji metanowej stwierdzono, że zwiększona zawartość PCB w osadach nie wpływa negatywnie na prawidłowy przebieg procesu. Sumaryczne stężenie PCB w osadach zaszczepionych i kontrolnych po zakończeniu procesu uległo znacznemu obniżeniu, co wskazuje, że zaszła biologiczna degradacja w warunkach beztlenowych i/lub biosorpcja tych związków. Najintensywniej proces rozkładu polichlorowanych bifenyli zachodził w ostatnich dobach procesu. Nastąpiło wówczas odchlorowanie wyżej chlorowanych bifenyli, w wyniku czego nastąpił wzrost stężenia niżej chlorowanych PCB.



Rys. 3. Zawartość PCB w osadzie kontrolnym (S+N+F)k przed i podczas fermentacji mezofilowej



Rys. 4. Zawartość PCB w osadzie wzbogaconym (S+N+F)z przed i podczas fermentacji mezofilowej

Wnioski

1. Zwiększona zawartość PCB nie spowodowała zmian intensywności fermentacji metanowej.
2. W osadach po fermentacji stwierdzono obniżenie zawartości PCB zawierających od 5 do 7 atomów chloru w cząsteczce, co można tłumaczyć biosorpcją tych związków i/lub zachodzącą w warunkach beztlenowych biologiczną degradacją, w wyniku której PCB z dużą zawartością atomów chloru w cząsteczce uległy przemianom do kongenerów zawierających 3 i 4 atomy w cząsteczce.
3. W warunkach podwyższonej zawartości PCB w osadach ściekowych przekraczającej 0,8 mg/kg s.m. proces fermentacji metanowej w oczyszczalni ścieków można wykorzystać do degradacji tych związków.

Podziękowania

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

Literatura

[1] Ostojski A., Prawne aspekty unieszkodliwiania osadów ściekowych, Wodociągi-Kanalizacja 2006, 4, 32-36.

[2] Oleszkiewicz J., Gospodarka osadami ściekowymi, LEM s.c., Kraków 1998.

[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] Blanchard M., Teil M.J., Ollivon D., Origin and distribution of polyaromatic hydrocarbons and polychlorobiphenyls in urban effluents to wastewater treatment plants of the Paris area (France), Water Reearch 2001, 35, 1, 15, 3679-3687.

[6] Sułkowski W., Lulek J., Sułkowska A., Najnowsze osiągnięcia w ocenie zagrożenia toksykologicznego środowiska i zagrożenia zdrowia przez polichlorowane bifenyle, Proc. Fourth PCB Workshop Recent Advances in the Environmental Toxicology and Health Effects of PCBs, pod redakcją W. Sułkowskiego, J. Lulek, A. Sułkowskiej, Zakopane 2005.

[7] Working document on sludge - 3rd draft. ENV.E.3/LM, Brussels 2000.

[8] Bień J., Matysiak B., Wystalska K., Stabilizacja i odwadnianie osadów ściekowych, Monografie nr 60, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 1999.

[9] Sadecka Z., Fermentacja metanowa w oczyszczalniach ścieków, Wodociągi-Kanalizacja 2007, 9, 46-52.

[10] Janosz-Rajczyk M., Badania wybranych procesów oczyszczania ścieków, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2008.

[11] Falandysz J., Polichlorowane bifenyle (PCBs) w środowisku: chemia, analiza, toksyczność, stężenia i ocena ryzyka, Fundacja Rozwoju Uniwersytetu Gdańskiego, Gdańsk 1999.

[12] Borja J., Taleon J.A., Gallardo S., Polychlorinated biphenyls and their biodegradation, Process Biochemistry 2005, 40, 1999-2013.

[13] Field J.A., Sierra-Alvarez R., Microbial transformation and degradation of polychlorinated biphenyls, Environmental Pollution 2008, 155, 1-12.

[14] Wiegel J., Qingzhong Wu, Microbial reductive dehalogenation of polychlorinated biphenyls, FEMS Microbiology Ecology 2000, 32, 1-15.

[15] 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, Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2006.

[16] Riley C.E, Method development and implementation for co-planar polychlorinated biphenyls (PCBs), Waste Management 2001, 21, 465-470.

[17] 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.

[18] Chang B.V., Chou S.W., Yuan S.Y., Microbial dechlorination of polychlorinated biphenyls in anaerobic sewage sludge, Chemosphere 1999, 39, 1, 45-54.

[19] 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.

[20] Rosińska A., Zmiany koplanarnych PCB w osadach ściekowych podczas fermentacji termofilowo-mezofilowej, Inżynieria i Ochrona Środowiska 2009, 12(3), 185-195.

[21] Piekarska K., Biodegradacja polichlorowanych bifenyli przez zespół mikroorganizmów wyizolowanych z wody i gleby, Ochrona Środowiska 2003, 2(25), 21-27.

[22] Piekarska K., Mikrobiologiczna degradacja polichlorowanych bifenyli przez wyselekcjonowane mikroorganizmy, Materiały konferencyjne nt. Mikrozanieczyszczenia w środowisku człowieka, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2003, 391-397.

[23] Sobiecka E., Cedzynska K., Bielski K., Antizar-Ladisalo B., Biological treatment of transformer oil using commercial mixtures of microorganisms, International Biodeterioration&Biodegradation 2009, 63, 328-333.

[24] DeVor R., Carvalho-Kinghton K., Aitken B., Maloney P., Holland E., Talalaj L., Elsheimer S., Clausen Ch.A., Geiger Ch.L., Mechanism of the degradation of individual PCB congeners using maechanically alloyed Mg/Pd on methanol, Chemosphere 2009, 76, 761-766.

[25] Benabdallah El-Hadj T., Dosta J., Torres R., Mata-Alvarez J., PCB and AOX removal in mesophilic and termophilic sewage sludge digestion, Biochemical Engineering Journal 2007, 36, 281-287.

Mesophilic Fermentation of Sewage Sludge at High PCBs Contents

The impact of mesophilic digestion at the temperature of 36ºC (+/–1°C) on the content of seven PCB congeners (with codes: 28, 52, 101, 118, 138, 153 and 180) in sewage sludge was examined. Hydrolysed substrates i.e. the mixture raw and excess sludge were inoculated with fermenting sludge at the ratio 1:2 and the mixture of raw, excess and fermenting sewage was obtained. The fermenting sludge was added in order to inoculate with bacterial microflora adapted to provide mesophilic digestion. The mixture was also inoculated with PCBmix3 and the increased amount of PCBs in sewage sludge was obtained. This study proved reduction of contents of higher chlorinated PCBs, which were degraded to lower chlorinated congeners, under anaerobic conditions during fermentation of the sludge samples. Total PCBs (28, 52, 101, 138, 153 and 180) during mesophilic fermentation decreased within the range of 53÷58%.

Keywords: mesophilic fermentation, sewage sludge, polychlorinated biphenyls, degradation