

Barłomiej MACHERZYŃSKI^{1*}, Maria WŁODARCZYK-MAKUŁA^{1**}, Ewa ŁADYGA²
Władysław PEKAŁA³

¹ Katedra Chemii, Technologii Wody i Ścieków, Politechnika Częstochowska
ul. Dąbrowskiego 69, 42-200 Częstochowa,

² Instytut Matematyki, Politechnika Częstochowska
al. Armii Krajowej 21, 42-200 Częstochowa

³ Instytut Ekonometrii i Informatyki, Zakład Modelowania Matematycznego
Politechnika Częstochowska

al. Armii Krajowej 19B, 42-200 Częstochowa

*e-mail: bartlomiej.macherzynski@wp.pl, **mwm@is.pcz.czyst.pl

Kinetyka rozkładu WWA w osadach ściekowych w warunkach beztlenowych

W artykule przedstawiono wyniki badań dotyczące kinetyki rozkładu wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych podczas kofermentacji osadów komunalnych z osadami koksowniczymi. Celem badań była ocena stopnia trwałości WWA w mieszaninie osadów w czasie biochemicznej stabilizacji beztlenowej, którą wyrażono przez czas połowicznego rozpadu. Wyznaczono także szybkość chwilową rozkładu WWA w osadach podczas fermentacji. Osady komunalne (nadmierne z przefermentowanymi) stanowiły próbkę kontrolną, natomiast mieszanina komunalnych z koksowniczymi – próbkę badaną. Osady inkubowano przez 20 dób w temperaturze 37°C bez dostępu światła. Podczas badań oznaczono sześć związków zaliczanych do WWA. Były to benzo(b)fluoranten $C_{20}H_{12}$, benzo(k)fluoranten $C_{20}H_{12}$, benzo(a)piren $C_{20}H_{12}$, dibenzo(a,h)antracen $C_{22}H_{14}$, indeno(1,2,3,c,d)piren $C_{22}H_{12}$ oraz benzo(g,h,i)perylene $C_{22}H_{12}$. Ilościową analizę prowadzono z wykorzystaniem chromatografu gazowego sprzężonego ze spektrometrem mas (GC-MS). Oznaczenie WWA w osadach ściekowych wykonano przed procesem oraz po 10 i 20 dobach. Sumaryczna zawartość 6 WWA w osadach kontrolnych przed procesem fermentacji wynosiła 654 $\mu\text{g}/\text{kg}$ s.m. Podczas fermentacji ubytek sumarycznej ilości 6 WWA wynosił 70%, a końcowe stężenie było na poziomie 196 $\mu\text{g}/\text{kg}$ s.m. W przypadku kofermentacji osadów komunalnych z koksowniczymi nastąpił ubytek 6 WWA od początkowej zawartości wynoszącej od 1342 do 510 $\mu\text{g}/\text{kg}$ s.m. po 20 dobach, co odpowiada rozkładowi tych związków w 62%. Otrzymane wyniki wskazują na możliwość degradacji WWA podczas fermentacji beztlenowej. Czas połowicznego rozkładu był różnicowany dla poszczególnych węglowodorów i dla osadów komunalnych mieścił się w przedziale od 8 do 14 dób, a w mieszaninie osadów komunalnych z koksowniczymi od 12 do 20 dób. Najbardziej trwałymi węglowodorami były benzo(a)piren oraz indeno(1,2,3,c,d)piren.

Słowa kluczowe: czas połowicznego rozpadu, WWA, kinetyka, osady ściekowe, warunki beztlenowe

Wstęp

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) są związkami wykazującymi silne powinowactwo do cząstek stałych, dlatego zazwyczaj występują w formie zaadsorbowanej. Współczynniki podziału n-oktanol/woda (K_{ow}) dla związków od C_{20} do C_{22} przyjmują wartości od 5,74 do 7,66. WWA są związkami

hydrofobowymi i słabo rozpuszczają się w wodzie, a znacznie lepiej w tłuszczach, olejach oraz rozpuszczalnikach organicznych. Rozpuszczalność w wodzie maleje wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej. Wzrost rozpuszczalności w wodzie może jednak nastąpić w obecności takich związków organicznych, jak substancje powierzchniowo czynne (SPC), puryny czy pestycydy [1-5]. Podstawowe właściwości wybranych WWA przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Właściwości wybranych WWA [4, 6-9]

Table 1. Properties of selected PAHs [4, 6-9]

WWA	Symbol	Masa cząsteczkowa, g/mol	Liczba pierścieni	Liczba pierścieni benzenowych	Rozpuszczalność w wodzie w temperaturze 25°C, µg/dm ³	K _{ow}	Względny współczynnik kancerogenności	Kancerogenność/ mutagenność*	
Benzo(b) fluoranten	B(b)F	C ₂₀ H ₁₂	252	5	4	1,2	5,74-6,57	0,1	+++ / ++
Benzo(k) fluoranten	B(k)F	C ₂₀ H ₁₂	252	5	4	0,55	6,06-6,84	0,1	+ / ++
Benzo(a) piren	B(a)P	C ₂₀ H ₁₂	252	5	5	3,8	5,74-6,06	1	++++ / +++++
Dibenzo(a,h) antracen	D(a,h)A	C ₂₂ H ₁₄	278	5	5	0,5	6,75-6,84	5	++ / ++
Indeno (1,2,3,c,d) piren	I(1,2,3,c,d)P	C ₂₂ H ₁₂	276	6	5	62	6,20-7,66	0,1	+ / +
Benzo(g,h,i) perylen	B(g,h,i)P	C ₂₂ H ₁₂	276	6	6	0,26	6,20-7,23	0,01	+++ / ++

* + słabo aktywne kancerogenne/mutagenne, ++ średnio aktywne, +++ silnie aktywne, ++++ bardzo silnie aktywne

WWA mają konfigurację płaską, w której atomy węgla tworzące pierścień znajdują się w stanie hybrydyzacji sp², a orbitalne p nakładają się wzajemnie, tworząc zdelokalizowany orbital π. Dzięki temu układ aromatyczny jest trwały i dlatego reakcje chemiczne i przemiany biochemiczne prowadzące do rozerwania pierścienia aromatycznego zachodzą jedynie w odpowiednich warunkach [10]. Spośród sześciu analizowanych związków wszystkie wykazują działanie kancerogenne i mutagenne na organizmy, dlatego ważne jest rozpoznanie, w jakich warunkach możliwa jest ich degradacja.

Spośród głównych źródeł WWA w środowisku wymienia się produkcję koksu. Związki te tworzą się w procesie niepełnego spalania węgla, podczas którego przy ograniczonym dostępie tlenu możliwe jest formowanie i zamykanie łańcuchów węglowych w wielopierścieniowe układy aromatyczne [11-13]. Ścieki koksownicze zawierają znaczne ilości WWA. We wcześniejszych badaniach autorów sumaryczne stężenie 16 WWA w ściekach koksowniczych mieściło się w przedziale od 138 do 240 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ [14, 15]. Natomiast w osadach koksowniczych zawartość 16 WWA w odniesieniu do suchej masy wynosiła 1300 $\mu\text{g}/\text{kg}$ s.m. [16]. W badaniach przeprowadzonych przez Zhang i innych zawartość WWA w osadach wydzielonych podczas oczyszczania ścieków koksowniczych sięgała 4490 mg/kg [17]. WWA są więc w dużych i rozbieżnych stężeniach oznaczane w ściekach i osadach z zakładów koksowniczych. Wynika to z tego, że ścieki i osady pochodzące z produkcji koksu charakteryzuje duża zmienność składu. Wpływają na to takie czynniki, jak: skład mieszanki węglowej, warunki technologiczne (temperatura, czas), warunki pracy odbieralnika, system obsadzania baterii koksowniczych oraz warunki procesu koksowania i stan techniczny baterii.

Jedną z metod stabilizacji osadów ściekowych jest proces fermentacji beztlenowej. Jest to proces wielofazowy, podczas którego powstaje palny gaz, którego głównymi składnikami są metan (60÷70%) i ditlenek węgla (30÷40%). Podczas tego procesu uzyskuje się zmineralizowaną biomasę, a spadek stężenia masy organicznej w osadach mieści się w przedziale od 50 do 70% [18-21]. Wyniki badań opisane w literaturze potwierdzają fakt, że podczas procesu fermentacji w warunkach beztlenowych możliwa jest degradacja WWA. Wynika to z oznaczonej mniejszej zawartości WWA w osadach przefermentowanych niż w osadach surowych [22]. Jednakże obok procesu destrukcji WWA nie można wykluczyć również innych procesów prowadzących do ubytku zawartości WWA, jak np. ulatnianie czy silne związanie z matrycą organiczną, uniemożliwiające wyekstrahowanie stosowanymi rozpuszczalnikami [23]. Celem badań było wyznaczenie podstawowych wartości kinetycznych reakcji rozkładu WWA w osadach ściekowych w warunkach beztlenowych (podczas procesu fermentacji). Trwałość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych określono poprzez wyliczenie czasu połowicznego rozpadu.

1. Część doświadczalna

1.1. Badane substraty

Do badań technologicznych osady koksownicze pobrano z oczyszczalni zakładowej. Ścieki w koksowni, przed doprowadzeniem do biologicznej części oczyszczalni, przepływają przez filtr żwirowy, oddzielacz smoły oraz kolumnę desorpcyjną i kierowane są do zbiornika uśredniającego. Osady ściekowe wydzielone z procesów biologicznych pobrano ze zbiornika recyrkulatu.

Biologiczne oczyszczanie ścieków w oczyszczalni miejskiej prowadzone jest w bioreaktorach, gdzie zachodzi utlenianie związków organicznych, defosfatacja,

denitryfikacja oraz nityfikacja. Do badań pobrano osady nadmierne odprowadzane z zagęszczacza osadnika wtórnego. Stabilizacja osadów prowadzona jest w wydzielonych zamkniętych komorach (WKFz). Osady przefermentowane do zaszczerpienia osadów mikroorganizmami pobrano z odpływu z komory fermentacji. Do badań laboratoryjnych przygotowano dwie mieszaniny. Próbkę kontrolną stanowiły osady nadmierne zaszczerpienie osadami przefermentowanymi. W tekście osady te nazwano osadami komunalnymi. Osady badane to mieszanina osadów komunalnych, do której wprowadzono osady koksownicze w ilości stanowiącej 15% objętości mieszaniny.

1.2. Przebieg badań i metodyka analityczna

Badania fermentacji prowadzono przez 20 dób w szklanych reaktorach o objętości całkowitej 1 dm³, z jednokrotnym zasilaniem, bez dostępu światła i z możliwością pomiaru ciśnienia biogazu. Do reaktorów wprowadzano po 0,7 dm³ osadów. Proces fermentacji prowadzono w temperaturze 37±2°C. Kontrolę przebiegu procesu wykonywano poprzez oznaczenie wybranych właściwości fizyczno-chemicznych osadów przed i po procesie. W osadach oznaczano: suchą pozostałość, pozostałość po prażeniu oraz uwodnienie. W cieczach nadosadowych oznaczano: wartość pH, zasadowość, chemiczne zapotrzebowanie na tlen (ChZT) oraz lotne kwasy tłuszczowe (LKT). Rozkład WWA określono poprzez porównanie zawartości WWA w osadach wykonanych przed fermentacją oraz po 10 dobach i po zakończeniu procesu. Oznaczenia wybranych właściwości fizyczno-chemicznych wykonano zgodnie z ogólnie przyjętą metodyką podaną przez Hermanowicza i inych [24].

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne oznaczono z wykorzystaniem chromatografu gazowego sprzężonego ze spektrometrem mas (model GC800/MS800) zgodnie z metodą opracowaną przez autorów [16]. Do badań pobierano 10 g osadów odwirowanych, w których określano zawartość suchej masy i zalewano mieszaniną dichlorometanu i cykloheksanu (1:5 v/v). Następnie próbki poddawano działaniu ultradźwięków przez 25 min. Ekstrakt otrzymany po procesie sonifikacji odwirowywano przez 10 min z prędkością 9000 obr/min. Odwirowane ekstrakty oczyszczano na żelu krzemionkowym w komorze próżniowej. Przed wprowadzeniem ekstraktu żel krzemionkowy kondycjonowano mieszaniną dichlorometanu i cykloheksanu (1:5 v/v). Oczyszczone ekstrakty zatężano do objętości 2 cm³ w strumieniu azotu. Tak przygotowane próbki poddawano analizie jakościowo-ilościowej za pomocą chromatografu gazowego z detektorem mas (GC-MS). Analizę chromatograficzną prowadzono z wykorzystaniem mieszaniny standardowej WWA – 16 PAH Mix w mieszaninie benzenu i dichlorometanu (produkcji AccuStandard Inc. USA). Wyznaczono stężenia takich związków, jak: benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(a)piren, dibenzo(a,h)antracen, indeno(1,2,3,c,d)piren oraz benzo(g,h,i)perylene.

1.3. Kinetyka rozkładu WWA

Do matematycznego opisu szybkości rozkładu WWA posłużono się reakcją pierwszego rzędu (1), a czas połowicznego rozpadu $T_{\frac{1}{2}}$ obliczono zgodnie z równaniem (2):

$$\frac{d'C}{dt} = -k \cdot C \quad (1)$$

$$T_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k} \quad (2)$$

gdzie:

k - stała szybkości reakcji, d^{-1} ,

C - zawartość WWA w osadach ściekowych, $\mu\text{g/kg s.m.}$; C_0 - początkowa; C_t - po czasie t

t - czas fermentacji osadów ściekowych, d .

Szybkość chwilową rozkładu wyznaczono w oparciu o równanie (3) przy założeniu, że $t > 0$

$$C_t = -a \ln(t) + b \quad (3)$$

gdzie:

a - szybkość chwilowa $a(t)$,

b - współczynnik,

2. Wyniki badań

2.1. Kontrola procesu fermentacji

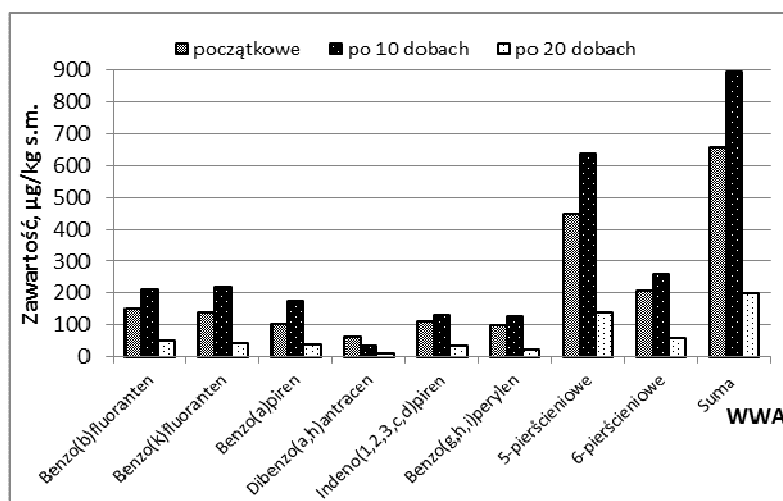
Podczas procesu fermentacji osadów komunalnych oraz osadów komunalnych z dodatkiem osadów koksowniczych iloraz LKT/zasadowości nie przekraczał wartości 0,3. Świadczy to o prawidłowym przebiegu procesu fermentacji. Podczas procesu fermentacji osadów komunalnych stopień rozkładu związków organicznych wynosił 26%, natomiast mieszaniny osadów komunalnych z koksowniczymi - 24%. W osadach kontrolnych sucha pozostałość zmalała o $3,7 \text{ g/dm}^3$, a w mieszaninie osadów komunalnych z koksowniczymi o $3,1 \text{ g/dm}^3$. Uwodnienie osadów po procesie stabilizacji beztlenowej mieściło się w zakresie 98÷99%. Zawartość związków organicznych wyrażonych wskaźnikiem ChZT w cieczach nadosadowych wydzielonych z osadów komunalnych zmalała z 1020 do $530 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$, a w cieczach nadosadowych z mieszaniny osadów komunalnych z koksowniczymi z 1900 do $790 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$. Wartość pH w cieczach nadosadowych podczas fermentacji

tacji mieściła się w przedziale od 7,8 do 8,2. Kontrola wyżej opisanych wskaźników, takich jak: pH, iloraz LKT/zasadowości, ChZT, uwodnienie, sucha pozostałość oraz pozostałość po prażeniu, pozwala na stwierdzenie, że proces fermentacji przebiegał poprawnie [19, 20].

2.2. Kinetyka rozkładu WWA w warunkach beztlenowych

2.2.1. Kinetyka rozkładu WWA w osadach komunalnych (kontrolnych)

Zmiany ilościowe poszczególnych WWA w osadach kontrolnych przedstawiono na rysunku 1. Sumaryczna zawartość 6 WWA w osadach komunalnych przed procesem wynosiła 654 $\mu\text{g}/\text{kg}$ s.m., po 10 dobach nastąpił wzrost do 890 $\mu\text{g}/\text{kg}$ s.m., a po 20 dobach ubytek do 196 $\mu\text{g}/\text{kg}$ s.m. Można zatem stwierdzić, że podczas wstępnej fazy fermentacji (po 10 dobach) możliwe było uwalnianie węglowodorów z matrycy. Podczas inkubacji osadów w warunkach beztlenowych przez 20 dób odnotowano mniejsze stężenia wszystkich analizowanych związków. Zawartość węglowodorów 5-pierścieniowych przed procesem wynosiła 446 $\mu\text{g}/\text{kg}$ s.m., a po 20 dobach - 139 $\mu\text{g}/\text{kg}$ s.m. Podobny spadek stężeń stwierdzono w przypadku związków 6-pierścieniowych. Sumaryczna zawartość węglowodorów 5- i 6-pierścieniowych obniżyła się odpowiednio o 69 i 72%.



Rys. 1. Zawartości WWA w osadach komunalnych podczas fermentacji

Fig. 1. Concentrations of PAHs in the municipal sewage sludge during fermentation

Na podstawie otrzymanych wyników wyznaczono stałe szybkości procesu (k) dla reakcji pierwszego rzędu. Wartości te były w granicach od 0,049 do 0,092 d^{-1} . Szybkość chwilową rozkładu biochemicznego analizowanych węglowodorów, wyznaczono w oparciu o równanie (3), przyjmowała wartości od 39,06 do 70,83 (tab. 2). Na podstawie oznaczonych stężeń WWA obliczono czas połowicznego rozpadu tych związków. Dla poszczególnych węglowodorów czas połowicznego rozpadu

był w granicach od 8 do 14 dób. Najbardziej trwałym związkiem był benzo(a)piren, którego wartość czasu półroczu sięgała 14 dób.

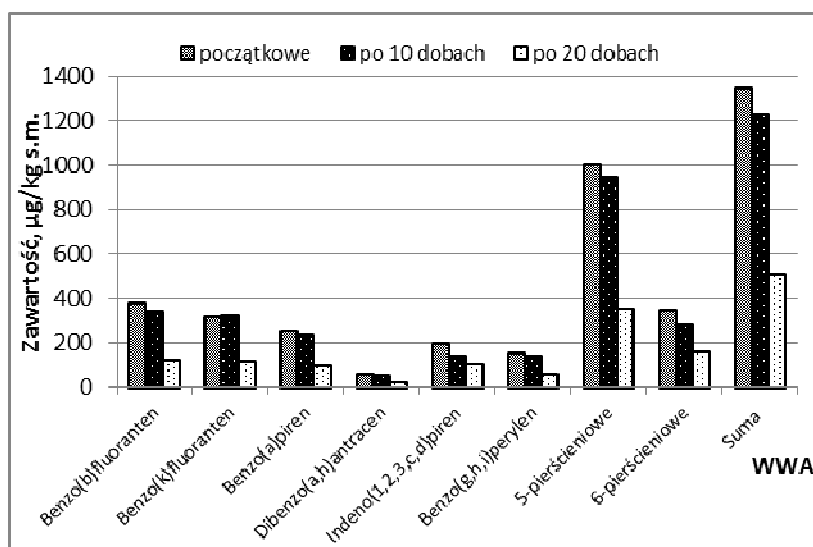
Tabela 2. Wartości stałej szybkości reakcji oraz połowicznego czasu rozpadu w osadach kontrolnych

Table 2. Values of the reaction rate constant and half-time decay in the control sewage sludge

WWA	Stała szybkości reakcji k, d^{-1}	Czas połowicznego rozpadu $T_{1/2}, d$	Szybkość chwilowa biodegradacji $a(t)$	Współczynnik b
Benzo(b)fluoranten	0,056	12	$70,83 t^{-1}$	170,99
Benzo(k)fluoranten	0,058	12	$64,66 t^{-1}$	177,84
Benzo(a)piren	0,049	14	$39,06 t^{-1}$	127,43
Dibenzo(a,h)antracen	0,092	8	$46,08 t^{-1}$	61,72
Indeno(1,2,3,c,d)piren	0,058	12	$57,33 t^{-1}$	125,07
Benzo(g,h,i)perylene	0,073	10	$57,23 t^{-1}$	117,12

2.2.2. Kinetyka rozkładu WWA w mieszaninie osadów komunalnych z koksowniczymi (osady badane)

Zmiany zawartości poszczególnych 5- i 6-pierścieniowych węglowodorów w mieszaninie osadów komunalnych z osadów koksowniczymi przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Zawartości WWA w mieszaninie osadów komunalnych z koksowniczymi podczas kofermentacji

Fig. 2. Concentrations of PAHs in mixture of municipal sludge with coke sewage sludge during co-fermentation

Summaryczna początkowa zawartość 6 WWA była większa ponad 2-krotnie niż w osadach komunalnych i wynosiła 1342 $\mu\text{g}/\text{kg}$ s.m., Świadczy to o dużej zawartości tych związków w osadach przemysłowych. Po 10 dobach trwania stabilizacji zawartość WWA nieznacznie zmalała (1228 $\mu\text{g}/\text{kg}$ s.m.), a końcowa zawartość wynosiła 510 $\mu\text{g}/\text{kg}$ s.m. W osadach badanych zawartość węglowodorów 5- i 6-pierścieniowych przed procesem wynosiła odpowiednio 997 i 345 $\mu\text{g}/\text{kg}$ s.m. Procentowy ubytek 5- i 6-pierścieniowych WWA wynosił odpowiednio 65 i 55%. Po procesie 20-dobowej stabilizacji zawartość tych węglowodorów wynosiła odpowiednio 353 i 156 $\mu\text{g}/\text{kg}$ s.m.

Wartości stałej szybkości rozkładu, czasu połowicznego rozpadu oraz postaci funkcji zmian stężenia WWA w osadach badanych przedstawiono w tabeli 3. Dla węglowodorów obecnych w mieszaninie osadów komunalnych z koksowniczymi czas rozpadu mieścił się w zakresie od 12 do 20 dób. W osadach komunalnych z koksowniczymi najbardziej trwały był indeno(1,2,3,c,d)piren ($T_{1/2}$ - 20 dób). Wartości stałej szybkości reakcji dla poszczególnych węglowodorów były większe niż w osadach kontrolnych i przyjmowały wartości w granicach od 0,034 do 0,056 d^{-1} . Szybkość chwilowa biodegradacji węglowodorów była w zakresie od 30,90 do 209,30. Dla większości węglowodorów czas rozpadu był dłuższy, gdy w mieszaninie obecne były osady przemysłowe. Wyjątkiem był benzo(b)fluoranten, dla którego czas rozpadu wynosił 12 dób niezależnie od tego, jaki był skład mieszaniny przeznaczonej do fermentacji.

Tabela 3. Wartości stałej szybkości reakcji oraz połowicznego czasu rozpadu w osadach badanych

Table 3. Values of the reaction rate constant and half-time decay in the tested sewage sludge

WWA	Stała szybkości reakcji k, d^{-1}	Czas połowicznego rozpadu $T_{1/2}, \text{d}$	Szybkość chwilowa biodegradacji $a(t)$	Współczynnik b
Benzo(b)fluoranten	0,056	12	209,30 t^{-1}	404,81
Benzo(k)fluoranten	0,051	14	163,07 t^{-1}	345,82
Benzo(a)piren	0,048	15	128,06 t^{-1}	270,72
Dibenzo(a,h)antracen	0,054	13	30,90 t^{-1}	61,42
Indeno(1,2,3,c,d)piren	0,034	20	86,30 t^{-1}	196,48
Benzo(g,h,i)perylene	0,048	15	76,41 t^{-1}	161,77

3. Dyskusja wyników

Przeprowadzone badania pozwalają stwierdzić, że podczas procesu fermentacji metanowej w osadach ściekowych mogą zachodzić procesy rozkładu WWA. Zarówno w osadach komunalnych, jak i w mieszaninie osadów komunalnych z koksowniczymi zawartości poszczególnych związków były mniejsze po procesie 20-dobowej stabilizacji beztlenowej w porównaniu do zawartości początkowych. Podczas fermentacji osadów ściekowych niezależnie od składu mieszaniny (osady

komunalne czy mieszane z koksowniczymi) największą szybkość chwilową biodegradacji zaobserwowano dla benzo(b)fluorantenu. W obu osadach czas połowicznego rozpadu tego związku wynosił 12 dób. Otrzymane wyniki z przeprowadzonych badań fermentacji osadów komunalnych pozwoliły na następujące uszeregowanie analizowanych WWA w kolejności malejącej ze względu na czas połowicznego rozpadu:

$$B(a)P > I(1,2,3,c,d)P = B(k)F = B(k)F > B(g,h,i)P > D(a,h)A$$

Podczas kofermentacji osadów komunalnych z koksowniczymi węglowodory (ze względu na czas rozpadu) można uszeregować następująco:

$$I(1,2,3,c,d)P > B(a)P = B(g,h,i)P > B(k)F > D(a,h)A > B(b)F$$

We wcześniejszych badaniach autorów dotyczących fermentacji mieszaniny osadów wstępnych oraz nadmiernych z koksowniczymi otrzymano podobne wyniki. Przykładowo stężenia 6 analizowanych WWA w osadach koksowniczych sięgały 393 mg/kg s.m. [25]. Podczas fermentacji osadów komunalnych ubytek 6 WWA wynosił 79%, a mieszaniny osadów komunalnych z koksowniczymi - 58% [5]. Jednak wyniki badań opisane przez innych autorów nie zawsze są jednoznaczne. Opublikowano prace, w których odnotowano rozkład WWA w warunkach beztlenowych, lecz także wyniki, gdzie oznaczano większe stężenia WWA w osadach po procesie fermentacji. Przykładowo w badaniach prowadzonych przez Wiśniowską i innych sumaryczna zawartość 6 WWA w osadach ściekowych przed procesem fermentacji wynosiła 788 $\mu\text{g}/\text{kg}$ s.m., a po procesie wzrosła do 1013 $\mu\text{g}/\text{kg}$ s.m. Podczas kofermentacji osadów komunalnych z organiczną frakcją odpadów komunalnych (OFMSW - Organic Fraction Municipal Solid Waste) odnotowano ponad 3-krotny wzrost zawartości 6 WWA [26]. Również w badaniach prowadzonych przez Bernal-Martinez i innych uzyskano wzrost 13 WWA w osadach ściekowych o 12,5% [27]. Natomiast w innych publikacjach tych autorów odnotowano ubytek WWA [22]. Doniesienia literaturowe dotyczące czasu połowicznego rozkładu oraz stałych szybkości reakcji WWA w osadach ściekowych podczas fermentacji metanowej są nieliczne. W badaniach dotyczących rekultywacji gleby osadami ściekowymi czas połowicznego rozpadu 5- i 6-pierścieniowych WWA mieścił się w przedziale od 234 do 371 dób i był znacznie dłuższy niż wyznaczony w tych badaniach podczas stabilizacji beztlenowej [28].

Jak wynika z badań opisanych w literaturze, w warunkach beztlenowych może dochodzić do ubytku, jak też wzrostu zawartości analizowanych związków. Wyniki badań wskazują, że na ubytek wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych podczas procesów beztlenowych wpływa wiele czynników związanych z warunkami prowadzenia badań. Rozbieżności te wynikają również ze zmiennego składu chemicznego osadów oraz zróżnicowanej aktywności mikroorganizmów zdolnych do biodegradacji WWA.

Badania wskazały, że proces kofermentacji osadów komunalnych z koksowniczymi może być skuteczną metodą degradacji WWA z osadów przemysłowych.

Podczas procesu wspólnej fermentacji osadów komunalnych z koksowniczymi czas połowicznego rozpadu dla WWA był dłuższy od 1 do 8 dni dla większości badanych związków niż podczas fermentacji osadów komunalnych. Przy tym chwilowa szybkość reakcji rozkładu - większa w osadach zmieszanych. Wprowadzenie osadów koksowniczych spowodowało obciążenie reaktorów dodatkowym ładunkiem zanieczyszczeń, w tym także WWA. Jednak osady koksownicze zawierają mikroorganizmy takie jak archeany metanogenne, które narażone wcześniej na obecność WWA były najprawdopodobniej już zaadaptowane do rozkładu tych związków i dlatego podczas fermentacji szybkość rozkładu WWA była większa [29].

Wnioski

Na podstawie wyników badań można sformułować następujące wnioski:

- Podczas procesu fermentacji nastąpił ubytek zawartości WWA w osadach komunalnych, jak również w mieszaninie osadów komunalnych z koksowniczymi.
- Stopień rozkładu sześciu WWA w osadach ściekowych wynosił 70 i 62% odpowiednio podczas fermentacji osadów komunalnych i mieszaniny osadów komunalnych z koksowniczymi.
- Wyznaczone stałe szybkości reakcji poszczególnych związków podczas fermentacji osadów komunalnych mieściły się w przedziale od 0,049 do 0,092 d⁻¹, a podczas kofermentacji osadów komunalnych z koksowniczymi od 0,034 do 0,056 d⁻¹.
- Czas połowicznego rozpadu WWA w przypadku osadów komunalnych mieścił się w zakresie od 8 do 14 dób, a w mieszaninie osadów komunalnych z koksowniczymi od 12 do 20 dób.

Podziękowania

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

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



Literatura

- [1] Hiller E., Jurkovič L., Bartal M., Effect of temperature on the distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil and sediment, *Soil and Water Research* 2008, 3, 231-240.
- [2] Kweon O., Kim S.J., Holland R.D., Chen H., Kim D.W., Gao Y., Yu L.R., Baek S., Baek D.H., Ahn H., Cerniglia C.E., Polycyclic aromatic hydrocarbon metabolic network in *Mycobacterium vanbaalenii* PYR-1, *Journal of Bacteriology* 2011, 17, 4326-4337.

- [3] Skupińska K., Misiewicz I., Kasprzycka-Guttman T. Polycyclic aromatic hydrocarbons: physicochemical properties, environmental appearance and impact on living organisms, *Acta Poloniae Pharmaceutica* 2004, 61, 233-240.
- [4] Włodarczyk-Makuła M., Zmiany ilościowe WWA podczas oczyszczania ścieków i przeróbki osadów, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2007.
- [5] Macherzyński B., Włodarczyk-Makuła 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.
- [6] Ferrarese E., Andreottola G., Oprea I., Remediation PAH-contaminated sediments by chemical oxidation, *Journal of Hazardous Materials* 2008, 152, 128-139.
- [7] Joa K., Panova E., Irha H., Teinemaa E., Lintelmann J., Kirso U., Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in oil shale processing wastes: current practice and new trends, *Oil Shale* 2009, 26, 59-72.
- [8] Okere U., Semple K., Biodegradation of PAHs in 'pristine' soils from different climatic regions, *Journal of Bioremediation and Biodegradation* 2012, 3, 145-155.
- [9] Smol M., Włodarczyk-Makuła M., Wółka D., The effectiveness adsorption of carcinogenic PAHs on mineral and on organic sorbents, *Zeszyty Naukowe Wyższej Szkoły Zarządzania Ochroną Pracy w Katowicach* 2014, 10, 5-16.
- [10] Turek A., Włodarczyk-Makuła M., Usuwanie WWA(C13-C16) ze ścieków przemysłowych z wykorzystaniem ditlenku wodoru, *Zeszyty Naukowe Inżynieria Środowiska Uniwersytetu Zielonogórskiego* 2012, 145, 79-91.
- [11] Kanaly R.A., Harayama S., Biodegradation of high-molecular-weight polycyclic aromatic hydrocarbons by bacteria, *Journal of Bacteriology* 2000, 182, 2059-2067.
- [12] Mukesh D.J., Sindhu G., Prasanna P., Balakumaran M.D., Effect of triton X-100 on degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by *Pseudomonas* sp. PSS6 isolated from municipal wastes sediment, *Advances in Applied Science Research* 2012, 3, 1383-1388.
- [13] Starski A., Jędra M., Ocena zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w oleju rzepakowym produkowanym w Polsce, *Bromatologia i Chemia Toksykologiczna* 2011, 4, 1054-1060.
- [14] Włodarczyk-Makuła M., Kalaga K., Kipigroch M., Smol M., Oznaczenie WWA w ściekach koksowniczych, *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 2011, 3, 267-274.
- [15] Macherzyński B., Włodarczyk-Makuła M., Doświadczenia analityczne w oznaczaniu WWA w zanieczyszczonych matrycach, *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN, Lublin* 2012, Tom II, nr 100, 257-265.
- [16] Macherzyński B., Włodarczyk-Makuła M., Nowacka A., Simplification of the procedure of preparing samples for PAHs and PCBs determination, *Archives of Environmental Protection* 2012, 4, 23-33.
- [17] 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.
- [18] Dymaczewski Z. (red.), *Poradnik eksploatatora oczyszczalni ścieków*, Polskie Zrzeszenie Inżynierów i Techników Sanitarnych Oddział Wielkopolska, Poznań 2011.
- [19] Podedworna J., Umiejewska K., *Technologia osadów ściekowych*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2008.
- [20] Sadecka Z., Toksyczność w procesie beztlenowej stabilizacji komunalnych osadów ściekowych, *Monografie nr 105 Komitetu Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk, Zielona Góra*, 2013.
- [21] Bień J., Wystalska K., *Osady ściekowe. Teoria i praktyka*, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2011.

- [22] 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.
- [23] Chang B., Shiung L., Yuan S., Anaerobic biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbon in soil, *Chemosphere* 2002, 48, 717-724.
- [24] Hermanowicz W., Dojlido J., Zerbe J., Dożański W., Koziorowski B., Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków, Wydawnictwo Arkady, Warszawa 2003.
- [25] Macherzyński B., Włodarczyk-Makuła M., Ekstrakcja WWA z osadów wydzielonych ze ścieków koksowniczych, *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 2011, 4, 333-343.
- [26] 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.
- [27] 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.
- [28] Baran S., Oleszczuk P., Zmiany zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w glebie rekultywowanej osadem ściekowym i węglą mineralną, *Roczniki Gleboznawcze* 2006, 1/2, 13-20.
- [29] Anielak A., Czy archeany najstarsze mikroorganizmy świata mogą współtworzyć nowoczesne systemy oczyszczania? *Wydawnictwo Wyższej Szkoły Zarządzania Środowiskiem, Konferencja Naukowa "Gospodarka Wodno-Ściekowa i Odpadowa Miast i Wsi"*, Tuchola-Tleń 2013, 7-8.

The Kinetics of Degradation of PAHs in Sewage Sludge in Anaerobic Conditions

The article shows the results of study concerning the kinetics of decomposition of polycyclic aromatic hydrocarbons during the co-fermentation of municipal sewage sludge with coking sewage sludge. The purpose of the study was to assess the decomposition of PAHs in the mixture of sludge during the biochemical anaerobic stabilization. The decomposition of polycyclic aromatic hydrocarbons during fermentation of sewage sludge is expressed by the half-life. The municipal sewage sludges (excessive and fermented sewage sludge) were a control sample, whereas the mixture of municipal sewage sludge and coking sewage sludge – the tested sample. The sewage sludge were incubated for 20 days at 37°C with no access of light. During the tests six compounds classified as PAHs were determined where the amount of atoms of carbon is 20 to 22 and the amount of hydrogen atoms is 12 or 14. These were benzo(b)fluoranthene $C_{20}H_{12}$, benzo(k)fluoranthene $C_{20}H_{12}$, benzo(a) pyrene $C_{20}H_{12}$, dibenzo(a,h)anthracene $C_{22}H_{14}$, indeno(1,2,3,c,d)pyrene $C_{22}H_{12}$ and benzo(g,h,i)perylene $C_{22}H_{12}$. The quantitative analysis was conducted with the use of gas chromatograph compressed with mass spectrometer (GC-MS). The determination of PAHs in sewage sludge was made both prior to the process and after 20 days. The content of PAHs in the control sewage sludge prior to the fermentation process was 654 µg/kg of dry mass. During the fermentation a loss of total content of 6 PAHs by 70% occurred and the final concentration was 196 µg/kg of dry mass. For co-fermentation of sewage sludge a loss of PAHs compared to the initial content of 1.342 µg/kg of dry mass to the value of 510 µg/kg of dry mass after 20 days occurred. Therefore, the loss of PAHs in the mixture of municipal sewage sludge and coking sewage sludge accounted for 62%. The results obtained indicate a possible degradation of PAHs during anaerobic fermentation. Under the conditions of conducted tests the half-time was different for individual hydrocarbons. For municipal sewage sludge the half-time was 8 to 14 days and in the mixture of municipal and coking sewage sludge 13 to 20 days. The most durable hydrocarbons were benzo(a)pyrene and indeno (1,2,3,c,d)pyrene.

Keywords: half-life, PAHs, kinetics, sewage sludge, anaerobic conditions