

## Kinetyka przemian polichlorowanych bifenyle w czasie kompostowania<sup>1</sup>

*Izabela Siebielska*  
*Politechnika Koszalińska*

### 1. Wstęp

Systematycznie rosnąca ilość wytwarzanych osadów ściekowych w oczyszczalniach stanowi poważny problem ekologiczny. Według danych GUS z 2006r., w Polsce powstaje rocznie około 501,3 tys. ton s.m. osadów ściekowych [6]. Bezpośrednie ich wykorzystanie w rolnictwie jest ograniczone, zarówno ze względów sanitarnych (wysoka liczebność bakterii chorobotwórczych oraz jaj pasożytów), jak i ze względu na obecność wielu substancji toksycznych, do których należą także polichlorowane bifenyle [2].

Istnieje wiele metod utylizacji tej kategorii odpadów. Do najpopularniejszych technik należą m.in. fermentacja metanowa oraz kompostowanie. Pierwszym etapem utylizacji osadów ściekowych jest stabilizacja i higienizacja. W czasie higienizacji większość drobnoustrojów chorobotwórczych i jaj pasożytów ulega zniszczeniu. Problemem pozostają jednak nadal substancje toksyczne, takie jak metale ciężkie, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne czy polichlorowane bifenyle [2]. Wykorzystanie rolnicze ustabilizowanych osadów ściekowych ograniczone jest zatem zawartością określonych zanieczyszczeń. W krajach Unii Europejskiej określone są dopuszczalne stężenia m.in. metali ciężkich w osadach ściekowych, wykorzystywanych rolniczo. Powstał także projekt zmiany dyrektywy unijnej 1986/278/EEC, uwzględniający takie zanieczyszczenia jak wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne i polichlorowane bifenyle [14].

---

<sup>1</sup> Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2007=2008, jako projekt badawczy rozwojowy nr R1400102.

Polichlorowane bifenyle (PCBs) to grupa chlorowcopochodnych węglowodoru o dwóch, połączonych ze sobą wiązaniem, pierścieniach fenylowych. Izomery różniące się stopniem chlorowania nazywane są kongenerami [5].

PCBs wykazują wysoką odporność chemiczną, nie ulegają utlenieniu, hydrolizie, są odporne na działanie kwasów, zasad oraz innych odczynników chemicznych. Są to związki lipofilne, a rozpuszczalność w wodzie zależy od ilości chloru w cząsteczce. Obecność w wodach substancji humusowych powoduje 5-krotny wzrost zawartości polichlorowanych bifenyli [12], co jest wynikiem zateżnienia PCBs na cząstkach kwasów humusowych..

W środowisku naturalnym polichlorowane bifenyle trudno ulegają procesom biodegradacji. Ich czas połowicznego rozpadu wynosi 10÷15 lat [8]. Proces rozkładu tych substancji polega przede wszystkim na zmniejszaniu zawartości chloru w cząsteczce. Chlorowcopochodna jest wykorzystywana jako akceptor elektronowy, zgodnie z równaniem reakcji:



Związek, będący akceptorem elektronów, jest czynnikiem limitującym przemiany metaboliczne w środowisku tlenowym. Biodegradację różnych kongenerów powodują różne mikroorganizmy. W przypadku kongenerów, zawierających powyżej dwóch atomów chloru, proces rozkładu zachodzi dużo trudniej. Szybkość, stopień oraz sposób biodegradacji zależą przede wszystkim od składu i aktywności mikroorganizmów. Duże znaczenie mają zatem takie czynniki jak: temperatura, pH, obecność lub brak innych niż PCB akceptorów elektronów, dostępność węgla organicznego, wodoru oraz innych donorów elektronowych [3]. Kinetykę reakcji enzymatycznych polichlorowanych bifenyli opisuje model Michaelisa-Mentena [10]. Równanie na szybkość reakcji enzymatycznej przedstawia się następująco:

$$v = \frac{V_{\max} [S]}{K_m + [S]}$$

gdzie:

$V_{\max}$  – maksymalna prędkość katalizowanej reakcji,

$[S]$  – stężenie kongeneru PCB,

$K_m$  – stała Michaelisa.

Obecność polichlorowanych bifenyli w środowisku jest przede wszystkim związana z rozwojem gospodarczym. Z badań przeprowadzonych w Brazylii wynika, iż zawartość PCBs (ponad 300  $\mu\text{g}/\text{kg}$  s.m.) w kompostach, uzyskanych z osadów ściekowych, jest kilkakrotnie mniejsza niż w uprzemysłowionej Europie (około 1000  $\mu\text{g}/\text{kg}$  s.m) [7]. Ze względu na uprzemysłowienie naszego kraju wskazane jest zbadanie zawartości tych zanieczyszczeń organicznych

w osadach ściekowych, pochodzących z oczyszczalni ścieków komunalnych i w pochodzących z nich kompostach.

Celem przeprowadzonych badań było zbadanie kinetyki procesu biodegradacji polichlorowanych bifenyli w czasie drugiego etapu kompostowania w pryzmach osadów ściekowych wraz z materiałem strukturotwórczym. Efektem było wyznaczenie funkcji opisującej zmiany stężenia wybranych kongenerów PCB w czasie, szybkości procesu. Rząd enzymatycznych reakcji rozkładu został wyznaczony w oparciu o stałą szybkości reakcji.

## **2. Metodyka badań**

### **Proces technologiczny kompostowania osadów ściekowych.**

Badania przeprowadzono na materiale pochodzącym z oczyszczalni ścieków komunalnych. Zakład ten obsługuje kilkunastotysięczne miasto o średnim stopniu uprzemysłowienia.

Zgodnie ze stosowaną technologią osad ściekowy, po zagęszczeniu w zagęszczaczach grawitacyjnych i odwodnieniu na prasie taśmowej z dodatkiem polielektrolitu, został poddany procesowi kompostowania. Materiałem strukturotwórczym była słoma z pszenżyta i rzepakowa, wymieszana z osadem odwodnionym w proporcjach wagowych 2:1. Mieszanka ta posiadała wilgotność w przedziale 50÷60%.

Pierwszy etap kompostowania zachodził w szczelnie zamkniętych bioreaktorach dynamicznych. Biofiltry zabezpieczały przed emisją odorów. Czas przetrzymania materiału w bioreaktorach dynamicznych wynosił 10 dni.

W bębnach przeprowadzona została faza gorąca kompostowania, łatwo dostępne substancje organiczne były rozkładane przez mikroorganizmy, materiał przestał wydzielać odory, zmniejszyła się jego objętość i wilgotność. Przechowanie materiału w bębnie, połączone ze wzrostem temperatury powyżej 55°C, prowadzi do biologicznego tlenowego rozkładu substancji organicznej, a co za tym idzie, do higienizacji produktu.

Drugim etapem było kompostowanie w systemie statycznym – dojrzewanie w pryzmach, pozwalające na rozwinięcie się grzybni. Aktywność grzybów jest między innymi niezbędna dla biodegradacji trudno rozkładalnych substancji. Kompost został ułożony w pryzmy (około 2m<sup>3</sup>), gdzie dojrzewał przez cztery miesiące. Pryzmy były okresowo przerzucane za pomocą ładowarki.

Przebadano materiał pochodzący z dwóch cykli kompostowania, składającego się z opisanych etapów. Cykle nie różniły się ani wsadem kompostowym, ani parametrami kompostowania. Pobór próbek wykonano zgodnie z polską normą PN-Z-15011-1.

### **Metodyka oznaczania polichlorowanych bifenyli w kompoście**

Do badań użyto próbki kompostu z pryzm, których częstotliwość poboru wynosiła średnio 14 dni. Ze względu na intensywność zachodzących procesów na początku pobierano próby co 7 dni, a na końcu nawet co 30 dni.

Naważki, wysuszone do stałej masy, około 10 g, poddano ekstrakcji z wykorzystaniem ultradźwięków. Jako rozpuszczalnika użyto mieszaniny heksanu i acetonu, w stosunku objętościowym 1:1. Analizowane próbki poddawano działaniu ultradźwięków przez godzinę.

Drugi etap polegał na oczyszczaniu i zagęszczaniu otrzymanych ekstraktów. Proces ten wykonano techniką ekstrakcji do fazy stałej, polegającej na adsorpcji analitów na żelu krzemionkowym. Następnie zaadsorbowane substancje eluowano i zatężano do objętości 0,5 cm<sup>3</sup> w atmosferze gazu obojętnego (azotu). W analogiczny sposób przygotowano próbki materiału certyfikowanego CNS 312-04.

Ostatnim etapem oznaczania polichlorowanych bifenyli w kompostach i w materiale certyfikowanym, była analiza chromatograficzna. Rozdział następował w niepolarniej kolumnie kapilarnej z 5% fazą fenylową, gdzie fazą ruchomą był hel. Temperatura dozownika split-splitless wynosił 280°C. Program temperaturowy pieca zaczynał się od 90°C, następnie przyrost temperatury 6°C/min. do 180°C, potem 1°C/min. do 240°C/min., na końcu przyrost 6°C/min. do końcowej temperatury 290°C. Chromatograf gazowy zaopatrzony był w detektor wychwytu elektronów (ECD), którego temperatura wynosiła 300°C [9].

W próbkach kompostu oraz materiału certyfikowanego oznaczano następujące kongenery: PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 118, PCB 138, PCB 153 i PCB 180. Czulość metody wynosiła 0,1 µg/kg s.m.

W celu określenia odzysku analitów z kompostu wykonano badania próbek materiału certyfikowanego. Największy odzysk (88%) uzyskano w przypadku PCB 52. Dla kongenerów : PCB 28, PCB 118, PCB 153 otrzymano odzysk 80%. Pozostałe izomery wyekstrahowano z kompostów przy wartości odzysku powyżej 70%. Użycie eteru naftowego zamiast heksanu jako rozpuszczalnika, w czasie ekstrakcji przy pomocy ultradźwięków, pozwala uzyskać odzysk PCBs ponad 90%. Eter naftowy wraz z acetonem są odpowiedzialne za niszczenie agregatów w próbce, na których zaadsorbowane są polichlorowane bifenyly [1].

### **3. Dyskusja wyników**

Wyniki badań kompostu przedstawiono w tabelach nr 1 i nr 2. Analizowano próbki z dwóch cykli, w których czas przetrzymania w bioreaktorze wynosił 10 dni.

## *Kinetyka przemian polichlorowanych bifenyli w czasie kompostowania*

**Tabela 1.** Stężenie polichlorowanych bifenyli w próbkach, pobranych w czasie kompostowania osadów ściekowych (cykl I)

**Table 1.** The concentration of polychlorinated biphenyls in samples taken during sewage sludge composting (series I)

Czas doba	PCB 28 µg/kg s.m.	PCB 52 µg/kg s.m.	PCB 101 µg/kg s.m.	PCB 118 µg/kg s.m.	PCB 138 µg/kg s.m.	PCB 153 µg/kg s.m.	PCB 180 µg/kg s.m.
0	0,0	30,5	63,1	97,5	104,8	60,1	31,2
7	0,0	10,0	37,4	94,5	92,5	55,7	27,2
14	0,0	11,1	32,2	98,7	84,4	60,0	35,5
21	0,0	11,0	39,3	62,9	87,3	39,0	31,4
28	0,0	19,3	43,9	78,1	99,4	23,1	26,1
42	2,7	13,1	30,5	96,8	70,0	21,1	23,0
56	0,0	23,6	33,3	117,0	73,6	12,5	18,2
70	0,0	43,4	72,3	162,6	84,9	26,8	15,1
84	0,0	45,1	95,2	164,2	55,7	13,1	13,8
99	3,5	63,9	207,0	155,4	49,7	22,7	23,8
110	0,0	53,2	174,5	143,0	43,2	15,1	12,1
132	0,0	46,4	186,0	151,4	37,5	26,7	10,2

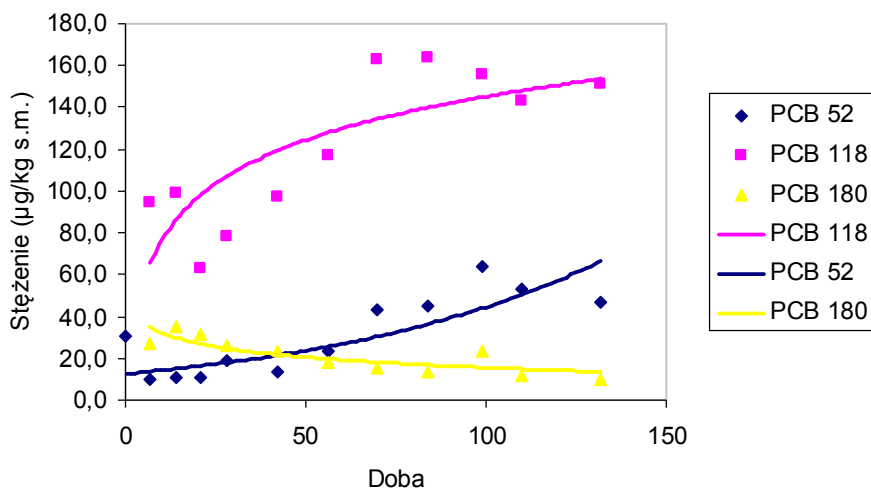
**Tabela 2.** Stężenie polichlorowanych bifenyli w próbkach, pobranych w czasie kompostowania osadów ściekowych (cykl II)

**Table 2.** The concentration of polychlorinated biphenyls in samples taken during sewage sludge composting (series II)

Czas doba	PCB 28 µg/kg s.m.	PCB 52 µg/kg s.m.	PCB 101 µg/kg s.m.	PCB 118 µg/kg s.m.	PCB 138 µg/kg s.m.	PCB 153 µg/kg s.m.	PCB 180 µg/kg s.m.
0	0,00	44,16	60,41	56,18	85,59	29,22	10,00
7	0,00	41,33	69,65	85,28	93,83	42,98	17,43
14	0,00	31,67	66,84	81,81	88,28	40,31	11,64
21	0,00	38,67	73,47	104,53	71,83	29,25	14,30
28	0,00	34,16	66,88	95,90	89,76	27,45	10,00
42	0,00	34,07	69,31	120,41	79,58	28,37	15,10
56	0,00	58,60	72,79	115,92	59,13	33,67	12,39
70	0,00	50,74	83,58	124,97	52,70	30,40	11,73
84	0,00	44,38	98,71	142,36	46,84	18,33	5,22
98	0,00	57,29	114,16	135,34	44,55	16,02	0,00
112	0,00	65,37	95,84	115,96	51,25	21,50	4,59
142	0,00	72,09	85,95	113,66	52,26	12,30	4,32

Zarówno w cyklu I, jak i cyklu II, nie zaobserwowano kongeneru PCB 28, jego stężenie mogło być poniżej czułości metody. Suma stężeń kongenerów PCB na początku procesu kompostowania na przyzmacz wynosiła 0,3873 mg/kg s.m. w cyklu I oraz 0,2856 mg/kg s.m. w cyklu II. Natomiast w produkcie final-

nym, uzyskanym z osadów ściekowych, wynosiła 0,4582 mg/kg s.m. w cyklu I i 0,3366 mg/kg s.m. w cyklu II. Zarówno w pierwszym, jak i w drugim cyklu, wartość sumy stężeń wzrosła o około 15%. Analogiczne wyniki zawartości polichlorowanych bifenyli na początku i końcu kompostowania otrzymali Lazzari i inni oraz Brändli i inni [4,11]. Wzrost stężenia, szczególnie kongenerów posiadających do 5 atomów chloru, może być spowodowany nie tylko ubytkiem masy w czasie kompostowania. Duże znaczenie ma także fakt, że PCB o mniejszym stopniu schlorowania są produktami w procesie biodegradacji pozostałych kongenerów.



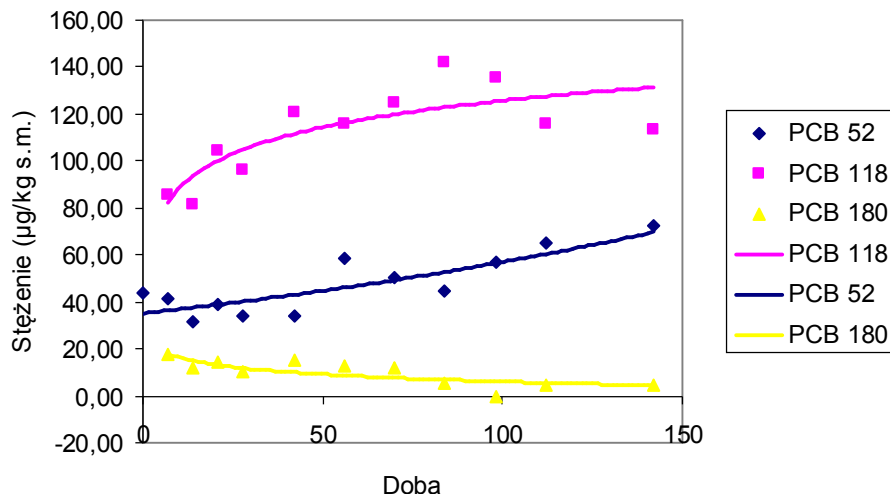
**Rys. 1.** Zmiany zawartości wybranych polichlorowanych bifenyli w kompoście w czasie cyklu I

**Fig. 1.** Change of the concentration of chosen polychlorinated biphenyls in compost during series I

Niskie wartości sumy polichlorowanych bifenyli są typowe dla terenów o niskim uprzemysłowieniu i związane są z komunalnym charakterem ścieków. Zawartość kongenerów polichlorowanych bifenyli nie przekraczała dopuszczalnej wartości 0,8 mg/kg s.m., w zaproponowanej zmianie do dyrektywy unijnej 1986/278/EEC [14]. Parametr ten nie dyskwalifikuje zatem użycia rolniczego otrzymanych kompostów.

Porównując otrzymane wyniki widoczny jest spadek stężenia kongenerów polichlorowanych bifenyli, zawierających większą ilość atomów chloru (powyżej 5). Na przykład stężenie PCB 180 w cyklu I zmalało o ponad 60%, analogicznie w cyklu II ponad 50%. Zjawisko to spowodowane jest głównie procesami biodegradacji i w mniejszym stopniu ulatniania się związku do po-

wietrza. W przypadku kongenerów o mniejszej zawartości atomów chloru zaobserwowano wzrost stężenia w trakcie procesu kompostowania. Przykładowo, stężenie PCB 52 w cyklu pierwszym wzrasta o około 35%, a w cyklu drugim o około 40%. Powodem jest z jednej strony ubytek masy wsadu kompostowanego, z drugiej strony fakt, że polichlorowane bifenyle, o małej ilości atomów chloru są produktem pośrednim w biodegradacji polichlorowanych bifenyli, o dużej liczbie atomów chloru.



**Rys. 2.** Zmiany zawartości wybranych polichlorowanych bifenyli w kompoście w czasie cyklu II

**Fig. 2.** Change of the concentration of chosen polychlorinated biphenyls in compost during series II

Funkcje najlepiej opisujące zmiany stężenia kongenerów PCB w czasie kompostowania to funkcje wykładnicze dla kongenerów posiadających co najwyżej 5 atomów chloru oraz logarytmiczne dla kongenerów w większym stopniu schlorowanych (rys. 1 i 2).

Cykl I

$$C_{\text{PCB } 52} = 14,696e^{0,0115t}$$

$$C_{\text{PCB } 101} = 29,339e^{0,014t}$$

$$C_{\text{PCB } 118} = 30,04\ln(t) + 6,8625$$

$$C_{\text{PCB } 138} = -18,334\ln(t) + 140,05$$

$$C_{\text{PCB } 153} = -14,11\ln(t) + 82,05$$

$$C_{\text{PCB } 180} = -7,2106\ln(t) + 48,757$$

Cykl II

$$C_{\text{PCB } 52} = 35,191e^{0,0048t}$$

$$C_{\text{PCB } 101} = 64,726e^{0,0034t}$$

$$C_{\text{PCB } 118} = 16,295\ln(t) + 50,659$$

$$C_{\text{PCB } 138} = -17,691\ln(t) + 133,37$$

$$C_{\text{PCB } 153} = -8,8825\ln(t) + 60,969$$

$$C_{\text{PCB } 180} = -4,9921\ln(t) + 28,246$$

Weryfikację wyznaczonych funkcji oparto na wielkości współczynnika determinacji. W cyklu I współczynnik determinacji ( $R^2$ ) wyznaczonych funkcji wykładniczych wynosił: 0,65 dla PCB 52 i 0,70 PCB 101. Natomiast w cyklu II dla obu kongenerów wynosił 0,66. W przypadku funkcji logarytmicznych najmniejszy współczynnik determinacji wystąpił dla PCB 118 w cyklu I i wyniósł 0,60, a największy dla PCB 138 w cyklu II i wyniósł 0,80.

Różne funkcje są dowodem na inne procesy, którym ulegają polichlorowane bifenyle o odmiennej liczbie atomów chloru. Porównując funkcje w cyklu pierwszym i drugim, można wnioskować o podobnej kinetyce przemian polichlorowanych bifenyli. Szybkość rozkładu biochemicznego wyznaczono w oparciu o definicję, dla kongenerów zawierających powyżej 5 atomów chloru w cząsteczce. Funkcje opisujące zmiany stężeń pozostałych związków mogą sugerować jednoczesny przebieg dwóch odmiennych procesów powstawania i rozkładu kongenerów 52, 101 i 118.

Cykl I

$$V_{\text{PCB 138}} = 18,334 \cdot t^{-1}$$

$$V_{\text{PCB 153}} = 14,11 \cdot t^{-1}$$

$$V_{\text{PCB 180}} = 7,2106 \cdot t^{-1}$$

Cykl II

$$V_{\text{PCB 138}} = 17,691 \cdot t^{-1}$$

$$V_{\text{PCB 153}} = 8,8825 \cdot t^{-1}$$

$$V_{\text{PCB 180}} = 4,9921 \cdot t^{-1}$$

Szybkości biologicznego rozkładu PCB 138, 153 i 180 maleją w czasie. Największą szybkość procesu biodegradacji, zarówno w cyklu I jak i II, zaobserwowano dla kongeneru 138, zawierającego 6 atomów chloru w cząsteczce. W przypadku PCB 180 o większym stopniu schlorowania, szybkość rozkładu jest kilkakrotnie mniejsza. W celu potwierdzenia reakcji o charakterze enzymatycznym wyznaczono funkcje  $V(C)$  dla analizowanych kongenerów. Zgodnie z modelem Michaelisa-Mentena dla małych stężeń substratów zależności te mają charakter liniowy. Graficzną interpretację wybranych funkcji przedstawiono na rysunkach 3 i 4. Współczynniki determinacji w cyklu I wyniosły 0,70; a w cyklu II zawierały się w przedziale od 0,66 do 0,73.

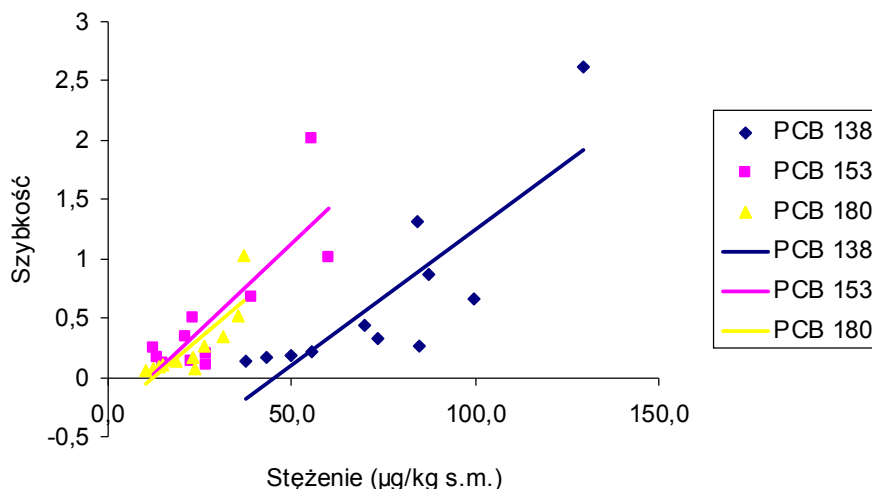
Kolejnym etapem analizy wyników było wyznaczenie rzędu procesu i wyznaczenie stałej szybkości procesu  $k$ . Spośród metod różniczkowych wybrano technikę obliczeniową, pozwalającą na wyznaczenie rzędu procesu. Polega ona na podstawieniu wartości eksperymentalnie zmierzonego stężenia analitu, w różnym czasie prowadzenia procesu, do równania kinetycznego i wyznaczeniu stałej szybkości ( $k$ ) dla różnych rzędów procesu. Wyznaczone wartości  $k$  są istotnie stałe tylko wtedy, jeżeli równanie kinetyczne odpowiada rzędowości procesu [13]. Wyniki podane są w tabeli 3.



**Tabela 3.** Wartości stałej szybkości procesu przemian PCB

**Table 3.** Values of rate constants of PCBs transformation

Związki chemiczne	Proces pierwszorzędowy			Procesu drugorzędowy		
	Stała szybkości k (doba <sup>-1</sup> )	Odchylenie standardowe	Błąd względny	Stała szybkości k (µg/kg s.m.doba)	Odchylenie standardowe	Błąd względny
PCB 52	0,026	0,063	2,417	0,006	0,020	3,366
PCB 101	0,021	0,063	2,951	0,001	0,015	14,617
PCB 118	0,017	0,017	1,018	0,001	0,010	1,059
PCB 138	0,029	0,052	1,757	0,001	0,002	1,930
PCB 153	0,087	0,094	1,056	0,001	0,001	1,241
PCB 180	0,010	0,048	5,052	0,001	0,007	6,862



**Rys. 3.** Zależność szybkości od stężenia wybranych polichlorowanych bifenyli

**Fig. 3.** Relationship of the speed of the concentration of chosen polychlorinated biphenyls

Porównując wartości odchylenia standardowego oraz błędu względnego, można przypisać pierwszorzędowy charakter procesu przemian poszczególnych kongenerów PCB. Rząd procesu potwierdza przebieg głównie procesów biodegradacji poszczególnych związków chemicznych. Stała szybkości wynosi około 0,03 doba<sup>-1</sup>. Największa wartość stałej szybkości występuje w przypadku PCB 153, a najmniejsza dla PCB 180. Niskie wartości stałej szybkości dla kongenerów o mniejszej ilości atomów chloru, spowodowane mogą być przez jednoczesne zachodzenie procesów powstawania i rozkładu określonych substancji.

#### 4. Wnioski

1. Zmiana zawartości oznaczanych kongenerów zależała od ilości atomów chloru. W przypadku związków zawierających małe ilości atomów chloru, ich wzrost stężenia mógł być spowodowany biodegradacją polichlorowanych bifenyli o większej liczbie atomów chloru.
2. Zmiany stężeń polichlorowanych bifenyli w czasie kompostowania mieszaniny osadów ściekowych i odpadów zielonych najlepiej obrazuje funkcja wykładnicza dla PCB 52 i 101. Przemiany pozostałych związków opisuje funkcja logarytmiczna.
3. Liniowy charakter funkcji V(C) dla kongenerów 138, 153 i 180 w obu cyklach jest zgodny z modelem biodegradacji Michaelisa-Mentena.
4. Proces biodegradacji oznaczanych substancji ma charakter pierwszorzędowy. Wyznaczona stała szybkości procesu wynosiła około 0,03 doba<sup>-1</sup>.

#### Literatura

1. **Aydin M. E., Tor A., Özcan S.:** *Determination of selected polychlorinated biphenyls in soil by miniaturized ultrasonic solvent extraction and gas chromatography-mass-selective detection.* Analytica Chimica Acta 577, 232-237, 2006.
2. **Bień J.:** *Osady ściekowe – teoria i praktyka*, Wyd. P.Cz., Częstochowa, 2002.
3. **Borja J., Taleon D.M., Aurelenia J., Gallardo S.:** *Polychlorinated biphenyls and their biodegradation.* Process Biochemistry 40, 1999-2013, 2005.
4. **Brändli R.C., Bucheli T.D., Kupper T., Furrer R., Stadelmann F.X., Tarradellas J.:** *Persistent organic pollutants in source-separated compost and its feedstock materials—a review of field studies.* J. Environmental Qual. 34, 735-760, 2005.
5. **Falandysz J.:** *Polichlorowane bifenylo (PCBs) w środowisku: chemia, analiza, toksyczność, stężenia i ocena ryzyka.* Fundacja Rozwoju Uniwersytetu Gdańskiego, Gdańsk, 1999.
6. **Główny Urząd Statystyczny :** *Ochrona środowiska 2006.* Informacje i opracowania statystyczne. Warszawa 2006.
7. **Grossi G., Lichtig J., Krauss P.:** *PCDD/F, PCB and PAH content of brazilian compost,* Chemosphere 37 (9-12), 2153-2160, 1998.
8. **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.* Monografia Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa, 2006.
9. **Kang Y., Sheng G., Fu J., Mai B., Zhang G., Lin Z., Min Y.:** *Polychlorinated biphenyls in surface sediments from the Pearl River delta and Macau.* Marine Pollution Bulletin, Vol.40, No.9, 794-797, 2000.
10. **Kędryna T.:** *Chemia ogólna z elementami biochemii.* Zamkom, Kraków, 2005.
11. **Lazzari L., Sporni L., Salizzato M., Pavoni B.:** *Gas chromatographic determination of micropollutants in samples of sewage sludge and compost: behaviour of PCB and PAH during composting.* Chemosphere, 38, 8, 1925-1935, 1999.

12. **Ham S.Y., Kim Y.J., Lee D.H.**, *Leaching characteristics of PCDDs/DFs and dioxin-like PCBs from landfills containing municipal solid waste and incineration – residues*. Chemosphere 70, 1685-1693, 2008.
13. **Pigoń K., Ruziewicz Z.**: *Chemia fizyczna*. PWN, Warszawa, 1993.
14. **Zarzycki R.**: *Gospodarka komunalna w miastach*. PAN, Łódź, 2001.

## **Kinetics of Polychlorinated Biphenyls Transformation During Composting**

### **Abstract**

Polychlorinated biphenyls (PCBs) is a group of chlorine derivative of hydrocarbon with two, joint with bond, phenyl rings. Isomers differing with the degree of chlorination are called congeners [5]. PCBs show high chemical resistance, they do not undergo oxidation, hydrolysis, they are resistant to acids, bases and other chemical reagents. Presence of polychlorinated biphenyls in the environment is first of all connected with the economic development. Results of investigations conducted in Brazil show, that content of PCBs (above 300  $\mu\text{g}/\text{kg}$  d.m.) in composts, obtained from sewage sludge, is several times smaller than in industrialized Europe (about 1000  $\mu\text{g}/\text{kg}$  d.m.) [7]. Because of industrialization of Poland it is advisable to examine content of those organic contaminants in sewage sludge, coming from municipal wastewater treatment plant and in composts obtained from them.

The composting is one of many methods to dispose biodegradable waste like sewage sludge. Among many organic compounds present in composted sewage sludge, can be a lot of toxic substances, which can be hazardous to living organisms and because of that they make biochemical transformation harder, and less efficient. Such substances are polychlorinated biphenyls. During the research, sewage sludge with addition of green waste was composted. In samples taken from piles of frequency 14 days, 6 densities of PCB congeners, were measured. Final analysis was executed using gas chromatography equipped with ECD detector. Purpose of the research was to check the kinetic of polychlorinated biphenyls transformation during time of composting.

The change of content of determined congeners depended on quantity of chlorine atoms. In the case of compounds containing small number of chlorine atoms, increase of their concentration could be caused by biodegradation of polychlorinated biphenyls with higher number of chlorine atoms.

Exponential function illustrates the best changes of concentrations of polychlorinated biphenyls for PCB 52 and 101, during composting of the mixture of sewage sludge and green wastes. Logarithmic function describes conversions of remaining compounds.

Linear character of the function  $V(C)$  for congeners 138, 153 and 180 in both cycles are compatible with the Michaelis-Menten model of biodegradation.

The process of biodegradation of examined substances has the primary character. Calculated constant of process rate was about  $0.03 \text{ day}^{-1}$ .

