

JAKUB BEKIER, JERZY DROZD, KAROLINA WALENCZAK

TRANSFORMACJA WYBRANYCH SUBSTANCJI HYDROFOBOWYCH PODCZAS KOMPOSTOWANIA ODPADÓW KOMUNALNYCH

TRANSFORMATION OF SELECTED HYDROPHOBIC SUBSTANCES DURING COMPOSTING OF MUNICIPAL SOLID WASTES

Instytut Nauk o Glebie i Ochrony Środowiska,
Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu

Abstract: The aim of researches was to study the intensity of biotransformation and decomposition of bitums and fatty acids during composting of municipal wastes. The object of study was a compost at different maturity stage made from municipal wastes from Katowice agglomeration. Obtained results show that during composting of municipal wastes total content of bitums and fatty acids (FA) decreased. Statistical analyzes demonstrated correlation between biotransformation of bitums and fatty acids and composting conditions.

Słowa kluczowe: kompostowanie odpadów, bituminy, kwasy tłuszczowe.

Key words: wastes composting, bitums, fatty acids.

WSTĘP

W kompostowanych odpadach miejskich stwierdza się obecność różnych hydrofobowych, trudno rozkładanych związków: lipidów, wosków, smół, żywic, zaliczanych najczęściej do grupy bitumin [Chen i in. 1997; Karlson 1987]. Procesy ich przemian podczas kompostowania nie są dokładnie znane. Panuje pogląd, iż produkty biotransformacji bitumin mogą stanowić substancje przejściowe w syntezie związków humusowych [Chen i in. 1997; Komilis, Ham 2003; Ryckeboer i in. 2003]. Należy jednocześnie zaznaczyć, iż w skład bitumin wchodzić mogą również toksyczne zanieczyszczenia ropopochodne, znajdujące się w kompostowanej masie. Produkty ich transformacji mogą niekorzystnie oddziaływać na mikroorganizmy występujące w przyrodzie oraz na środowisko naturalne.

W najnowszych badaniach zwraca się uwagę na biotransformację tłuszczów. Są one składnikiem większości membran komórkowych mikroorganizmów, biorących udział w wielu procesach biochemicznych i stanowią dla nich materiał zapasowy [Voet, Voet 1990; Ryckeboer i in. 2003]. Ponieważ niezwykle trudno jest prześledzić transformacje kwasów

tłuszczowych do substancji humusowych. Wielu autorów uważa, że ich główną rolą jest dostarczanie mikroorganizmom energii, niezbędnej do humifikowania innego typu związków organicznych [Chen i in. 1997; Komilis, Ham 2003; Ryckeboer i in. 2003].

Celem badań było określenie kierunków oraz intensywności transformacji bitumin oraz wybranych kwasów tłuszczowych podczas kompostowania odpadów miejskich.

OBIEKT I METODYKA BADAŃ

Obiektem badań był kompost o różnym stopniu dojrzałości pobrany z przyzmy z kompostowni w Katowicach w 1., 28., 56., 90. i 180. dniu kompostowania. W próbkach kompostu wykonano następujące oznaczenia:

- 1) pH w 1 mol KCl · dm⁻³ metodą potencjometryczną,
- 2) zawartość węgla organicznego ogółem – C_{org} oksydometrycznie metodą Tiurina,
- 3) zawartość węgla bitumicznego – CBIT, wyciekstrahowanego z próbek metodą Stevensona [1994] oraz Adaniego i in. [1995],
- 4) zawartość kwasów tłuszczowych – KT_{og}, węgla kwasów tłuszczowych – C_{kt} oraz ich skład jakościowy i ilościowy metodą chromatograficzną.

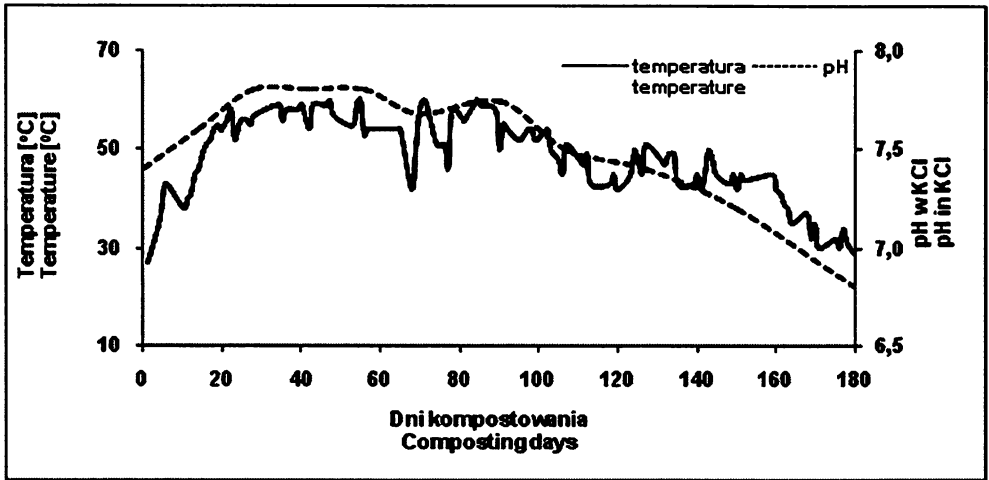
Kwasy tłuszczowe ekstrahowano eterem naftowym. Do izolacji i oczyszczania, wykorzystano metodę katalizowanej transestryfikacji z użyciem roztworu trifluorku boru BF₃ w metanolu [Metcalf, Schmitz 1961], zwaną również metodą FAME (ang. *Fatty Acids Methyl Esters*). Identyfikację przeprowadzono metodą chromatograficzną na aparacie „GLC Agilent Technologies 6890N”.

W pracy interpretowano przedstawione w tabelach wartości średnie z trzech powtórzeń dla każdego terminu. Do obliczeń statystycznych wykorzystano wszystkie nieuśrednione wyniki posługując się programem Statistica 7.

WYNIKI I DYSKUSJA

Temperatura oraz odczyn kompostowanej biomasy należą do najważniejszych fizycznych kryteriów oceny dojrzałości kompostów i jednocześnie są wymiernym wskaźnikiem intensywności procesów biotransformacji, zachodzących podczas kompostowania [Drozd, Licznar 2004; Tiquia i in. 1996]. Ich zmiany w czasie kompostowania związane są z aktywnością metaboliczną mikroorganizmów, których sukcesja przebiega dynamicznie w zależności od fazy kompostowania [Ayuso i in. 1996; Chefetz i in. 1996; Drozd, Licznar 2004]. Uzyskane wyniki jednoznacznie wskazują na powiązanie wartości pH z termicznymi zmianami zachodzącymi podczas dojrzewania (rys. 1). W fazie termofilnej, trwającej około 50 dni, obserwowano wzrost wartości pH w badanym kompoście. Powodowane było to uwalnianiem kationów zasadowych w wyniku intensywnie zachodzącego procesu mineralizacji, a zwłaszcza powstawania znacznych ilości NH₃ w wyniku hydrolizy białek. Wraz z postępowaniem procesów dojrzewania obserwowano stopniowy spadek pH.

Podczas kompostowania odpadów komunalnych w Katowicach odnotowano zmiany zawartości węgla organicznego ogółem (C_{org}) (tab. 1). W czasie 180 dni dojrzewania kompostu stwierdzono około 50% ubytek węgla organicznego.



RYSUNEK 1. Zmiany temperatury oraz pH podczas kompostowania odpadów komunalnych
 FIGURE 1. Changes of temperature and pH during composting of municipal wastes

W analizowanych kompostach, największą ilość węgla frakcji bitumicznej – CBIT (27,84 g · kg⁻¹) stwierdzono w materiale wyjściowym, gdzie stanowiła ona 14% C_{org}. Wyraźne zmiany ilościowe bitumin zachodziły w pierwszych 100 dniach kompostowania, co jest szczególnie związane z fazą termofilną procesu (tab. 1, rys. 2).

Intensywne, biochemiczne procesy występujące w fazie termofilnej prowadziły do bardzo szybkiego rozkładu substancji bitumicznych. W tej fazie kompostowania, warunki termiczne sprzyjały rozwojowi bakterii termo-bazofilnych, mających zdolności transformacji związków hydrofobowych [Chefetz i in. 1996; Beffa i in. 1996; Ryckeboer i in. 2003]. Najniższe ilości bitumin wynoszące 4,5 g · kg⁻¹ (ok. 4% C_{org}), stwierdzono w drugiej połowie badanego okresu dojrzewania kompostu (rys. 2).

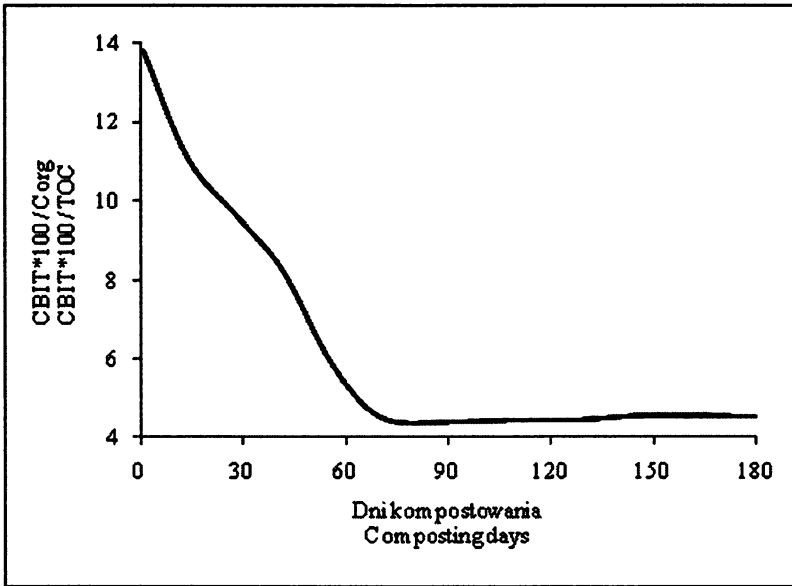
Najwięcej kwasów tłuszczowych, tj. 2,03 g · kg⁻¹, zawierał kompost surowy. W czasie kompostowania obserwowano systematyczny spadek KT_{og}, a najniższe ich zawartości: 0,14 g · kg^{og} stwierdzono po 90 dniach kompostowania (tab. 1). Po 180 dniach stwierdzono ich redukcję o około 90% w porównaniu z wartościami wyjściowymi. Tempo i dynamika zmian zawartości kwasów tłuszczowych przebiegały w sposób zbliżony do transformacji bitumin.

Zmiany całkowitej zawartości węgla kwasów tłuszczowych – C_{kt} przedstawione w tabeli 1 wskazują na spadek C_{kt} postępujący z upływem czasu, a o najintensywniejszym przebiegu w ciągu pierwszego miesiąca kompostowania.

TABELA 1. Zmiany zawartości C_{org}, CBIT, KT_{og} oraz C_{KT} podczas kompostowania odpadów miejskich w Katowicach

TABLE 1. Changes of TOC, CBIT, FA_{tot} and C_{FA} contents during composting of municipal wastes in Katowice

| Dni kompostowania Composting days | C _{org} TOC | CBIT | KT _{og} FA _{tot} | C _{kt} C _{FA} |
|--------------------------------------|-------------------------|-------|---------------------------------------|------------------------------------|
| | [g·kg ⁻¹] | | | |
| 1 | 201,7 | 27,84 | 2,03 | 1,44 |
| 28 | 184,9 | 17,77 | 0,78 | 0,56 |
| 42 | 165,0 | 13,55 | 0,43 | 0,30 |
| 56 | 157,4 | 9,31 | 0,29 | 0,22 |
| 90 | 132,8 | 5,81 | 0,14 | 0,10 |
| 180 | 100,1 | 4,50 | 0,20 | 0,14 |



RYSUNEK 2. Zmiany zawartości bitumin podczas kompostowania odpadów komunalnych w Katowicach (w % C_{org})
 FIGURE 2. Changes of bitums contents during composting of municipal wastes in Katowice (in % TOC)

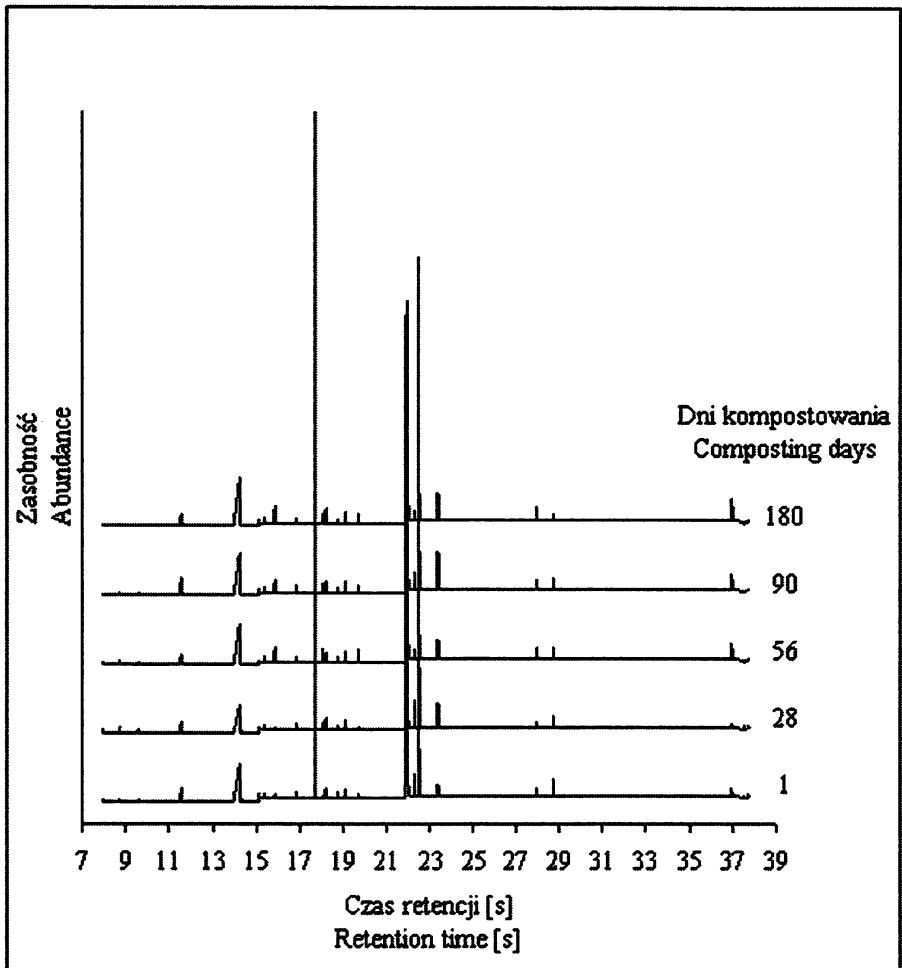
W ekstraktach eterowych dokonano identyfikacji jakościowej 24 kwasów tłuszczowych oraz określono ich ilość. Do dalszej analizy i interpretacji zachodzących przemian wybrano 3 kwasy (tab. 2, rys. 3), stanowiące około 80% sumy kwasów tłuszczowych KT_{og} . Wśród nich, największy udział miały kwasy: palmitynowy (heksadecanowy, 16:0), stearynowy (oktadecanowy, 18:0) i oleinowy (oktadecenowy, 18:1). Są to związki dominujące w większości tłuszczów roślinnych i zwierzęcych, używanych w działalności

bytowo-gospodarczej człowieka. Występują również jako integralny składnik wielu organelli komórkowych mikroorganizmów zasiedlających przymę kompostową.

W materiale wyjściowym kwas oleinowy o strukturze 18:1, dający sygnał po 22,25–22,57 sekund (rys. 3), stanowił 56,13% zidentyfikowanych kwasów tłuszczowych (tab. 2). W czasie kompostowania jego udział zmniejszył się i stanowił w 180 dniu około 28% zawartości KT_{og} . Zawartość pozostałych omawianych kwasów: stearynowego i palmitynowego wykazywała tendencję wzrostową. Wśród nich, intensywniej wzrastał procentowy udział w KT_{og} kwasu palmitynowego. Różna intensywność przemian kwasów tłuszczowych w kolejnych fazach dojrzałości kompos-

TABELA 2. Procentowy udział wybranych kwasów tłuszczowych w zawartości KT_{og}
 TABLE 2. Proportional contribution of selected fatty acids in their total content

| Dni kompostowania Composting days | Liczba atomów C w cząsteczce : liczba wiązań podwójnych Number of carbon atoms in chain : number of double bounds | | |
|--------------------------------------|--|-------|-------|
| | 16:0 | 18:0 | 18:1 |
| 1 | 18,79 | 8,30 | 56,13 |
| 28 | 23,96 | 10,46 | 49,87 |
| 56 | 30,25 | 14,44 | 32,49 |
| 90 | 39,18 | 15,66 | 25,85 |
| 180 | 40,67 | 11,91 | 28,02 |



RYSUNEK 3. Uproszczone chromatogramy wybranych kwasów tłuszczowych w kompostach o różnym stopniu dojrzałości z Katowic

FIGURE 3. Simplified chromatograms of selected fatty acids in composts at different maturity stage from Katowice

tów świadczy o różnej ich podatności na procesy biotransformacji. Najwyższą podatnością na biodegradację charakteryzował się kwas oleinowy.

Uzyskane wyniki opracowano statystycznie, obliczając korelacje pomiędzy warunkami kompostowania: temperaturą, czasem i pH w KCl a ilością powstających wybranych form związków organicznych (tab. 3).

W badanym kompoście, zawartości wszystkich oznaczonych frakcji związków organicznych, były istotnie ujemnie skorelowane z temperaturą oraz czasem kompostowania. Nie stwierdzono natomiast istotnej korelacji między pH_{KCl} a zmianami zawartości wybranych frakcji połączeń organicznych.

TABELA 3. Współczynniki korelacji dla $N = 33$ i $p < 0,05$ między parametrami kompostowania a frakcjami związków organicznych w kompostach
 TABLE 3. Correlation coefficients for $N = 33$ and $p < 0.05$ between composting parameters and organic substances fractions in composts

| Parametry Parameters | Corg | Hydrofobowe związki organiczne Hydrophobic organic substances | | |
|---------------------------------------|--------|--|-----------|----------|
| | | CBIT | KT_{og} | C_{kt} |
| Temperatura Temperature | -0,87* | -0,94* | -0,90* | -0,68* |
| Czas kompostowania Composting time | -0,97* | -0,84* | -0,86* | -0,57* |
| pH_{KCl} | 0,31 | -0,02 | -0,33 | -0,25 |

*dane istotne – significant data

WNIOSKI

1. Zawartość bitumin i kwasów tłuszczowych ogółem w kompostowanych odpadach komunalnych była najwyższa w materiale wyjściowym i zmniejszała się z upływem czasu, głównie w fazie termofilnej (ok. 50 dni) w wyniku intensywnych procesów biochemicznych.
2. W badanym materiale zidentyfikowano 24 kwasy tłuszczowe, wśród których największy udział miały kwasy palmitynowy, stearynowy i oleinowy.
3. Zmiany zawartości i kierunki przemian kwasów palmitynowego, stearynowego i oleinowego, zależały od warunków kompostowania, a w szczególności od temperatury oraz czasu.

LITERATURA

- ADANI F., GENEVINI P. L., TAMBONE F. 1995: A new index of organic matter stability. *Compost Science and Utilization* 3: 3–20.
- AYUSO M., HERNANDEZ T., GARCIA C., PASCUAL J. A. 1996: Biochemical and chemical-structural characterization of different organic materials used as manure. *Bioresource Technology* 57: 201–207.
- BEFFA T., BLANC M., MARILLEY L., FRISCHER J. L., LYON F., ARAGO M. 1996: Taxonomic and Metabolic Microbial Diversity During Composting. W: *The Science of Composting*. Bertoldi M., Sequi P., Lemmes B., Papi T. (red.) Blackie Academic & Professional, London, Glasgow, Wienheim, New York, Tokyo, Melbourne, Madras: 149–161.
- CHEFETZ B., THATCHER P. G., HADAR Y., CHEN Y. 1996: Chemical and biological characterization of organic matter during composting of municipal solid waste. *J. Environ. Qual.* 25: 776–785.
- CHEN Y., CHEFETZ B., ADANI F., GENEVINI P., HADAR Y. 1997: Organic matter transformation during composting of Municipal Solid Waste. W: *The Role of Humic Substances in Ecosystems and in Environmental Protection*. Drozd J., Gonet S. S., Senesi N., Weber J. (red.) PTSH, Wrocław: 795–804.
- DROZD J., LICZNAK M. 2004: Zmiany właściwości fizycznych i fizykochemicznych podczas kompostowania odpadów komunalnych w różnych warunkach. W: *Komposty z odpadów komunalnych – produkcja wykorzystanie i ich wpływ na środowisko*. Drozd J. (red.) PTSH, Wrocław: 120–129.

- KARLSON P. 1987: Zarys biochemii. PWN, Warszawa: 604 ss.
- KOMILIS D., HAM R. K. 2003: The effect of lignin and sugars to the aerobic decomposition of solid waste. *Waste Management* **23**: 419–423.
- METCALFE L.D., SCHMITZ A.A. 1961: *Anal. Chem.* **33**: 363–364.
- RYCKEBOER J., MERGAERT J., COOSEMANS J., DEPRINS K., SWINGS J. 2003: Microbiological aspects of biowaste during composting in a monitored compost bin. *J. Applied Microbiology* **94**: 127–137.
- STEVENSON F. J. 1994: Humus Chemistry. John Wiley & Sons, New York.
- TIQUIA M., TAM N. F. Y., HODGKISSI I. J. 1996: Effects of Moisture Content on the Composition of Pig-Manure Sawdust Litter Disposed From the Pig-on Litter (POL) System. W: The Science of Composting. Bertoldi M., Sequi P, Lemmes B., Papi T. (red.) Blackie Academic & Professional, London, Glasgow, Weinheim, New York, Tokyo, Melbourne, Madras: 1361–1364.
- VOET D., VOET J. G. 1990: Biochemistry. John Wiley & Sons, Kanada: 1223 ss.

Dr inż. Jakub Bekier
Instytut Nauk o Glebie i Ochrony Środowiska,
Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu
Ul. Grunwaldzka 53, 50-357 Wrocław,
e-mail: gandor@wp.pl