

Anna BANEL^{1*} i Bogdan ZYGMUNT¹

LOTNE KWASY TŁUSZCZOWE NA SKŁADOWISKU ODPADÓW - WYSTĘPOWANIE I OZNACZANIE

VOLATILE FATTY ACIDS IN A LANDFILL - OCCURRENCE AND DETERMINATION

Abstrakt: Lotne kwasy tłuszczowe (LKT) powstają podczas biodegradacji materii organicznej i dlatego są także obecne na składowiskach odpadów, gdzie odgrywają kluczową rolę w przetwarzaniu materii organicznej w metan. Optymalizacja tego procesu wymaga znajomości i kontroli stężenia LKT, a ponieważ mają one również negatywny wpływ na środowisko, ich zawartość powinna być monitorowana w odciekach surowych i oczyszczonych oraz ich odbieralnikach (woda powierzchniowa, gleba, powietrze). W próbkach o tak szerokiej gamie matryc najodpowiedniejszą techniką oznaczania LKT wydaje się być chromatografia gazowa, pod warunkiem, że próbka jest właściwie przygotowana do analizy. Polega to najczęściej na izolacji i wzbogacaniu przed wprowadzeniem do chromatografu gazowego, chociaż bezpośrednie dozowanie próbek wodnych może też być stosowane, jeżeli stężenia są odpowiednio duże.

Słowa kluczowe: lotne kwasy tłuszczowe, chromatografia gazowa, składowisko odpadów komunalnych, odcieki

Wprowadzenie

W ciągu ostatniej dekady polepszająca się stopa życiowa, związana głównie ze stałym rozwojem przemysłu i handlu w wielu krajach na świecie, przyczyniła się do szybszego wzrostu ilości odpadów miejskich i przemysłowych [1]. Skala problemu stała się na tyle duża, iż na całym świecie wielu naukowców zajmuje się tym zagadnieniem. Obecnie można znaleźć wiele prac dotyczących odpowiedniego składowania odpadów, ich „obróbki” i zabezpieczenia środowiska przed ich szkodliwym oddziaływaniem. W pierwszych latach XXI wieku na składowiskach nadal zdeponowano ponad 95% wytwarzanych odpadów stałych [2-5]. Niestety ciągle ten sposób stanowi główny element systemu gospodarki odpadami. Magazynowane odpady mogą powodować pogorszenie jakości wód podziemnych i powierzchniowych oraz przyczyniać się do emisji odorów na

¹ Katedra Chemii Analitycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, ul. G. Narutowicza 11/12, 80-952 Gdańsk, tel. 058 347 21 10, fax 058 347 17 83, email: zygmuntb@chem.pg.gda.pl

* Autor do korespondencji: email: banelka@wp.pl

skutek procesów fermentacyjnych [6]. W trakcie składowania odpady stałe ulegają rozkładowi w wyniku zachodzących procesów fizykochemicznych i biologicznych [5]. Powstają wówczas znaczne ilości niebezpiecznych odcieków oraz gazu składowiskowego (biogazu). W pierwszym etapie mikrobiologicznej degradacji materii organicznej powstają głównie monokarboksylowe kwasy tłuszczowe (LKT [*Volatile Fatty Acids* - VFAs]). Występują one w znacznych ilościach na składowiskach odpadów w formie rozpuszczonej w wodzie. Ich powstawanie powoduje wzrost stężenia ogólnego węgla organicznego w odcieku oraz zwiększone wartości chemicznego i biologicznego zapotrzebowania na tlen [7]. LKT to krótkołańcuchowe alkilowe kwasy monokarboksylowe, zawierające od 2 do 8 atomów węgla w molekuale. Z uwagi na swoją prostą budowę chemiczną stanowią źródło łatwo przyswajalnego węgla dla mikroorganizmów, dzięki czemu odgrywają kluczową rolę w biologicznych procesach oczyszczania ścieków. LKT mogą również wpływać na trwałość pozostałości po spalaniu odpadów. Poprzez obniżenie pH zwiększają ruchliwość metali ciężkich oraz radionuklidów. Dlatego szczególnie ważne jest monitorowanie LKT, zwłaszcza kwasu octowego w glebie, gdzie składowane są odpady zawierające pierwiastki radioaktywne, np. pluton [8]. Ponadto LKT, powstające w wyniku biodegradacji, wraz z niektórymi związkami chemicznymi (głównie lotne aminy i związki siarki) są odpowiedzialne za nieprzyjemny zapach (odory) w okolicy oczyszczalni ścieków i składowisk odpadów [9, 10].

Zarządy składowisk odpadów stają zatem przed poważnym zadaniem rozpoznania i śledzenia wpływu stwierdzonych lub potencjalnych ognisk zanieczyszczeń oraz przeciwdziałania ich ujemnym skutkom. W związku z zaistniałym problemem niezbędne stało się wprowadzenie międzynarodowych regulacji prawnych dotyczących m.in. dopuszczalnego poziomu zanieczyszczeń na składowiskach odpadów. Aby zapobiegać ewentualnemu pogorszeniu jakości wód powierzchniowych i podziemnych, na bieżąco nakładane są ścisłe wymagania środowiskowe na składowiska odpadów [1].

Właściwości fizykochemiczne lotnych kwasów tłuszczowych

Lotne kwasy tłuszczowe stanowią grupę związków o podobnych właściwościach fizykochemicznych. W środowisku najczęściej występują w postaci estrów, soli lub amidów.

Znajomość właściwości fizykochemicznych LKT pozwala przewidzieć zachowanie się tych związków w środowisku, a także opracować sposób postępowania na etapie ich oznaczania. Ujemny logarytm ze stałej dysocjacji - pK_a pozwala określić, jaka część związku występuje w formie zdysocjowanej i niezdisocjowanej, a tym samym mówi nam o mocy kwasu. Gdy wartość pK_a jest porównywalna z pH roztworu, to stężenie zdysocjowanej formy związku równe jest stężeniu formy niezdisocjowanej, zwiększenie pH roztworu o dwie jednostki w stosunku do pK_a powoduje wzrost udziału formy zdysocjowanej do 99% i odwrotnie - zmniejszenie pH roztworu o dwie jednostki poniżej pK_a powoduje spadek zdysocjowanej formy do 1% [11, 12].

Zmniejszenie pH roztworu wodnego (próbki) wykorzystuje się na etapie ekstrakcji, np. ekstrakcji ciecz-ciecz, mikroekstrakcji do fazy stacjonarnej i mikroekstrakcji do pojedynczej kropli itp. LKT w formie zdysocjowanej są w większości dobrze rozpuszczalne w wodzie, natomiast słabo w rozpuszczalnikach organicznych niemieszających się

z wodą. Poprzez zakwaszenie środowiska dysocjacja zostaje cofnięta, co ułatwia przeniesienie niezdisocjowanych molekuł do fazy organicznej.

W tabeli 1 przedstawiono nomenklaturę, budowę chemiczną oraz wybrane właściwości fizykochemiczne lotnych kwasów tłuszczowych.

Tabela 1

Nomenklatura, budowa chemiczna oraz właściwości fizykochemiczne lotnych kwasów tłuszczowych [13-16]

Lotne kwasy tłuszczowe		Wzór chemiczny	Temp. wrzenia [°C]	Rozpuszczalność w wodzie [g/dm ³]	pK _a	M [g/mol]	Zapach
Nazwa systematyczna	Nazwa zwyczajowa						
Kwas etanowy	<i>octowy</i>	CH ₃ COOH	117	duża	4,75	60,1	ostry zapach octu
Kwas propionowy	<i>propanowy</i>	C ₂ H ₅ COOH	141	duża	4,87	74,1	ostry, zjełczały, drażniący
Kwas izobutanowy	<i>izomasłowy</i>	(CH ₃) ₂ CHCOOH	154	210	4,85	88,1	stęchła woń
Kwas butanowy	<i>masłowy</i>	C ₃ H ₇ COOH	164	średnia	4,81	88,1	zjełczanego masła, potu
Kwas izopentanowy	<i>izowalerianowy</i>	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ COOH	177	25	4,78	102,1	zjełczanego tłuszczu, sera pleśniowego
Kwas pentanowy	<i>walerianowy</i>	C ₄ H ₉ COOH	186	40	4,82	102,1	potu, waleriany
Kwas heksanowy	<i>kapronowy</i>	C ₅ H ₁₁ COOH	206	10	4,88	116,2	ostry, cierpki
Kwas heptanowy	<i>enantowy</i>	C ₆ H ₁₃ COOH	223	2,6	4,89	130,2	-
Kwas oktanowy	<i>kaprylowy</i>	C ₇ H ₁₅ COOH	235	0,7	4,89	144,2	chlewni swińskiej

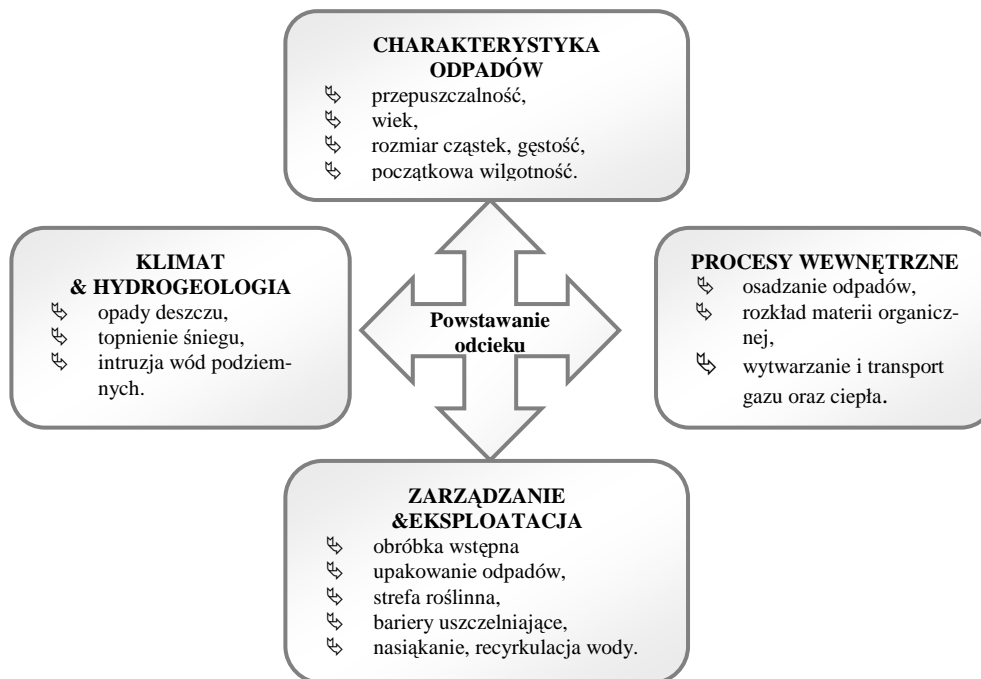
Charakterystyka i procesy zachodzące na składowisku odpadów

Na przełomie ostatnich lat w projektowaniu, budowaniu oraz eksploatacji składowisk dąży się przede wszystkim do minimalizowania zagrożeń i zanieczyszczenia środowiska [17]. Jednym z poważniejszych problemów składowania odpadów jest możliwość migracji powstających odcieków, czyli wód zanieczyszczonych, poza teren składowiska, powodujących np. zanieczyszczenie wód podziemnych. Zanieczyszczenie to w głównej mierze zależy od składu odpadów i ilości zgromadzonych zanieczyszczeń, budowy składowiska odpadów itp. i tym samym od ilości oraz składu chemicznego odcieku, który może przedostawać się bezpośrednio do środowiska. Na rysunkach 1 i 2 przedstawiono czynniki wpływające na powstanie i skład odcieków [18].

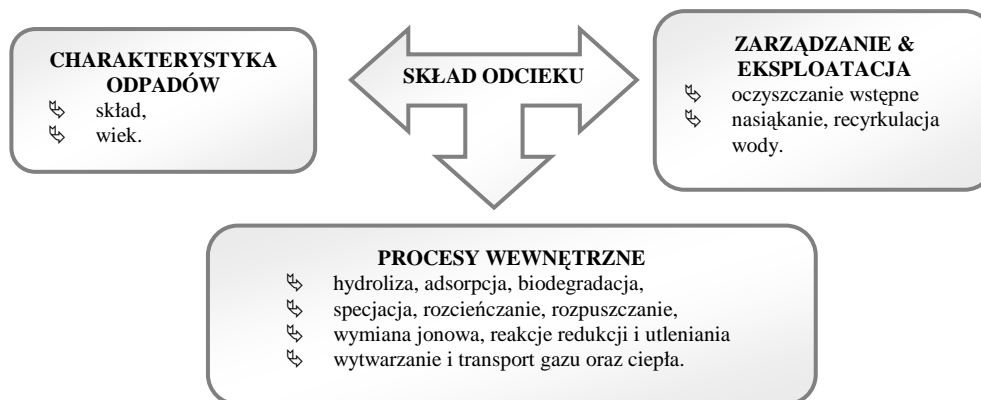
Odciek powstaje przede wszystkim w wyniku przenikania wody, pochodzącej z opadów atmosferycznych oraz z naturalnej zawartości wilgoci i biochemicznych przemian materii organicznej znajdującej się w odpadach [1]. Wody odciekowe zawierają produkty rozkładu materii organicznej, aniony nieorganiczne; metale ciężkie: chrom, kadm, ołów, rtęć, nikiel i arsen; substancje chloroorganiczne i wiele innych groźnych zanieczyszczeń. Przepływ odcieku jest ściśle połączony z opadami, infiltracją i intruzją wód podziemnych. Wody powierzchniowe i podziemne mogą bardzo łatwo ulec zanie-



czyszczeniu w wyniku migracji odcieku na źle zlokalizowanym i źle zabezpieczonym składowisku. Zanieczyszczenie to może być utrzymywane przez wiele lat, a substancje toksyczne mogą być pobierane przez rośliny lub mogą migrować, powodując zanieczyszczenie zasobów wód w pobliżu składowiska.



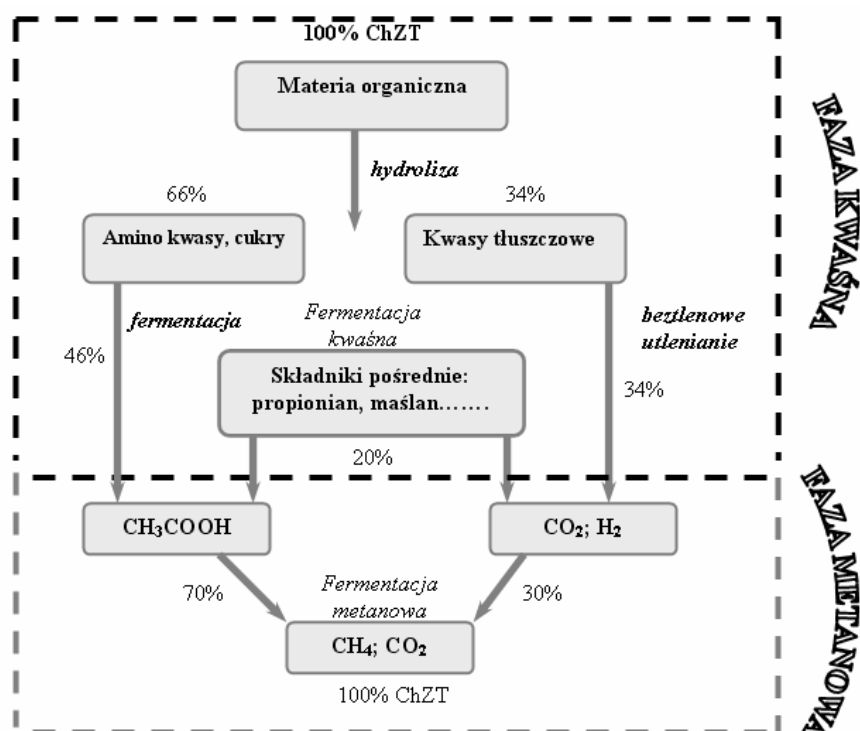
Rys. 1. Czynniki wpływające na powstawanie odcieków na składowiskach odpadów [18]



Rys. 2. Czynniki wpływające na skład odcieków [18]

Zastosowanie odpowiednich barier (np. geomembran) w celu uszczelnienia dna składowiska umożliwia kontrolę przepływu wód dopływających oraz ogranicza groźbę zanieczyszczenia wód podziemnych [1]. Również klimat znacząco wpływa na powstanie odcieku poprzez opady atmosferyczne i odparowanie. Silne mrozy lub wysokie temperatury mogą być przyczyną przeciekania odcieków do wód podziemnych [19]. Na wielu składowiskach odpadów na bieżąco, ze stacji meteorologicznych, zbiera się dane odnośnie do objętości i intensywności odpadów, temperatury powietrza, kierunku i siły przeważającego wiatru, wilgotności powietrza itp. Właściwy sposób składowania odpadów zapewnia odpowiedni transport wody (wilgoci) w złożu. Z kolei dzięki recyrkulacji odcieku możliwa jest optymalizacja procesów zachodzących w składowisku. Nadmierne zagęszczenie złoża odpadów utrudnia lub wręcz uniemożliwia w nim ruch cieczy [1, 17, 20].

Na jakość odcieku wpływają takie czynniki, jak: wiek, opady atmosferyczne, sezonowe wahania pogody, rodzaj i skład odpadów. Wiek składowiska silnie wpływa na skład chemiczny odcieku. Rysunek 3 przedstawia schemat beztlenowego rozkładu materii organicznej występującej na składowisku odpadów miejskich.



Rys. 3. Bilans ChZT w organicznej frakcji miejskiego składowiska [1]

„Młode” składowisko odpadów zawiera duże ilości łatwo biodegradowalnej materii organicznej. Szybka fermentacja beztlenowa na takim składowisku powoduje przetwarzanie produktów hydrolizy do prostych kwasów tłuszczowych [21]. Fermentacja kwaśna

jest dodatkowo przyspieszana przez dużą wilgotność powietrza oraz dużą zawartość wody w stałych odpadach [22]. Początkowa faza procesów na składowisku odpadów jest nazywana **fazą kwaśną (acidogenną)**, która prowadzi do uwolnienia dużych ilości LKT (do 95% zawartości substancji organicznych) [23]. W efekcie powstawania kwasów maleje pH składowiska, co powoduje uwalnianie metali [5]. W fazie tej obserwuje się intensywny wzrost bakterii octowych oraz gwałtowne zużycie substratów organicznych i związków biogenych [20]. Obserwowany jest także szybki wzrost obciążenia odcieków organicznych związkami węgla, co przyczynia się do wzrostu wskaźnika ChZT [17].

Podczas dojrzewiania składowiska odpadów następuje **faza metanowa (metanogenna)**. W fazie tej odczyn odpadów ulega ustabilizowaniu w związku z wykorzystaniem przez bakterie LKT jako źródła węgla [24]. Po osiągnięciu obojętnego odczynu następuje przejście do właściwej fazy rozkładu, która charakteryzuje się złożonymi oddziaływaniami między drobnoustrojami. Bakterie octowe przekształcają dalej krótkołańcuchowe kwasy karboksylowe do octanów, wodorowęglanów i wodoru [17]. W tej fazie produkowany jest metan przy udziale różnych bakterii metanowych. Obserwuje się gwałtowny wzrost produkcji biogazu przy jednoczesnym spadku stężenia organicznych związków węgla. Wraz ze zużyciem rozpuszczalnych substratów (kwasów karboksylowych) szybkość produkcji metanu powoli maleje. Kwasy karboksylowe są zużywane równie szybko, jak są wytwarzane [2]. Następuje też powolna humifikacja związków organicznych zawartych w odpadach [25].

Obecny stan wiedzy na temat przemian zachodzących wewnątrz składowiska pochodzi głównie z obserwacji i badań produktów końcowych, takich jak metan, ditlenek węgla i lotne kwasy tłuszczowe. W literaturze spotyka się kilka alternatywnych podziałów faz rozkładu materii na składowisku. W tabeli 2 przedstawiono charakterystykę składowiska odpadów ze względu na wiek [25]. W polskiej literaturze spotyka się podział stabilizacji składowisk na pięć faz: fazę wstępną (tlenową), fazę przejściową (kwaśną), fazę produkcji kwasów (fazę metanową niestabilną), fazę produkcji metanu (fazę metanową stabilną), fazę dojrzewiania (fazę końcową) [17, 26]. W odciekach „młodych” składowisk lotne kwasy tłuszczowe stanowią prawie 80% wszystkich składników organicznych. Bogacki podaje [27], że stężenie kwasów tłuszczowych w odciekach „świeżych” odpadów wynosiło 5688 mg/dm³, natomiast ze „starych” odpadów zaledwie 5 mg/dm³.

Tabela 2

Charakterystyka składowiska odpadów ze względu na wiek [25]

Składowisko odpadów	Młode	Średnie	Stare
Wiek [lata]	<5	5÷10	>10
pH	6,5	6,5÷7,5	>7,5
ChZT [mg/dm ³]	>10 000	4000÷10 000	<4000
BZT ₅ /ChZT	>0,3	0,1÷0,3	<0,1
Związki organiczne	80% LKT	5÷30% LKT + kwasy humusowe i kwasy fulwowe	kwasy humusowe i kwasy fulwowe
Metale ciężkie	małe-średnie	-	małe
Biodegradowalność	znacząca	średnia	mała

Charakterystyka odcieków pochodzących ze składowisk odpadów jest zazwyczaj opisywana za pomocą takich parametrów, jak: chemiczne ChZT i biologiczne BZT₅

zapotrzebowanie na tlen, pH, zawiesina ogólna, azot amonowy, azot ogólny Kjeldahla, metale ciężkie. Rozporządzenie Ministra Budownictwa z dnia 14 lipca 2006 roku w sprawie sposobu realizacji obowiązków dostawców ścieków przemysłowych oraz warunków wprowadzania ścieków do urządzeń kanalizacyjnych (DzU Nr 136, poz. 963 i 964) oraz Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 roku w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (DzU Nr 137, poz. 984) podają dopuszczalne wartości wskaźników zanieczyszczenia wód odciekowych. Ocieki pochodzące z „młodych” składowisk charakteryzują się dużymi wskaźnikami zanieczyszczeń w porównaniu z oczyszczonymi ściekami komunalnymi. Dlatego niedopuszczalne jest bezpośrednie odprowadzanie odcieków do naturalnych zbiorników wód [19].

Regulacje prawne

Na przestrzeni ostatnich dwu stuleci problem wytwarzania i składowania odpadów nabierał coraz większego znaczenia. Podjęto wiele działań uświadamiających o potrzebie ochrony środowiska przed odpadami, celowości selektywnej ich zbiórki, a także dążenia do minimalizacji ich wytwarzania i składowania. W celu poprawy gospodarki odpadami komunalnymi wprowadzono wiele regulacji prawnych, by wyjść naprzeciw potrzebom związanym z ochroną środowiska, ochroną zasobów naturalnych oraz potrzebom społecznym. W Polsce zasadniczymi aktami prawnymi odnoszącym się do problematyki odpadów jest ustawa z 27 kwietnia 2001 (DzU Nr 62, poz. 628 z późn. zm.) oraz Prawo ochrony środowiska (DzU Nr 62, poz. 627) - ramowa regulacja odnosząca się do zagadnień ochrony środowiska we wszystkich niemal jego aspektach. Nowe regulacje prawne w zakresie gospodarki odpadami są zgodne z ustawodawstwem Unii Europejskiej (UE) w zakresie, w jakim odwołują się do ogólnych rozwiązań dotyczących gospodarki odpadami [19]. W 1999 roku Rada UE opracowała dyrektywę dotyczącą składowania odpadów. Określa ona wymagania dla składowisk odpadów w zakresie ich położenia, kontroli oraz ochrony wód i gleby. Bezpośrednim celem, wynikającym z powyższego postanowienia, jest zapobieganie lub minimalizacja negatywnych oddziaływań składowiska na wody gruntowe, powierzchniowe oraz inne elementy środowiska na skutek infiltracji odcieków przedostających się do gruntu ze składowiska [28]. W tym celu w aneksie dyrektywy zostały ustalone wymagania dotyczące zastosowania uszczelnień dna składowiska oraz budowy skarp i grubości warstwy podłoża uzależnionej od rozciągłości warstwy, jej miąższości i współczynnika filtracji. Ponadto w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 24.03.2003 r. w sprawie szczegółowych wymagań dotyczących lokalizacji, budowy, eksploatacji i zamknięcia, jakim powinny odpowiadać poszczególne typy składowisk odpadów (DzU Nr 61, poz. 549), opisano niezbędność systemu drenażu wód odciekowych oraz wydzielonego zbiornika do gromadzenia odcieków przy braku odprowadzania odcieków bezpośrednio do kanalizacji. Dla składowisk przyjmujących odpady komunalne wymagany jest dodatkowo monitoring parametrów wskaźnikowych (np. zawartość ogólnego węgla organicznego, zawartości metali ciężkich, sumy stężeń wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA [PAH])) dla wód powierzchniowych i odciekowych, o których jest mowa w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 9 grudnia 2002 r. Minimalna częstotliwość badań wód po-

wierzchniowych, odciekowych oraz podziemnych w poszczególnych fazach jego eksploatacji została przedstawiona w tabeli 3 [29].

Tabela 3
Częstotliwość badań wód powierzchniowych, odciekowych i podziemnych w poszczególnych fazach eksploatacji składowiska odpadów [29]

Parametr	Częstotliwość pomiarów w poszczególnych fazach		
	przedeksploatacyjna	eksploatacyjna	poeksploatacyjna
Wody powierzchniowe			
Nateżenie przepływu	jednorazowo	co 3 miesiące	co 6 miesięcy
Skład	jednorazowo	co 3 miesiące	co 6 miesięcy
Wody odciekowe			
Objętość	brak	co 1 miesiąc	co 6 miesięcy
Skład	brak	co 3 miesiące	co 6 miesięcy
Wody podziemne			
Poziom	jednorazowo	co 3 miesiące	co 6 miesięcy
Skład	jednorazowo	co 3 miesiące	co 6 miesięcy

Przedstawione powyżej ustawy i dyrektywy stanowią zaledwie podstawę wszystkich regulacji prawnych, tworzących system gospodarki odpadami. Zawarte w ustawach różne uregulowania sprzyjają nie tylko efektywniejszemu zapobieganiu wytwarzania odpadów, ale także wymuszają ograniczenia negatywnego wpływu na środowisko. Jednocześnie dynamiczny postęp technologiczny w zagospodarowaniu i unieszkodliwianiu odpadów pociąga ze sobą nieustanną potrzebę zmiany obowiązujących regulacji prawnych.

Metodyki i wyniki oznaczeń LKT w różnych mediach składowiska odpadów

Wiele placówek badawczo-naukowych pracuje nad poznaniem zjawisk, zachodzących podczas składowania odpadów, oraz opracowaniem metod, pozwalających na przyspieszenie stabilizacji składowisk oraz recyrkulacji odcieków [30]. Na podstawie tych informacji oraz przeprowadzonych badań można ocenić stopień zagrożenia wpływem składowiska odpadów na stan środowiska. Pomiarów te głównie dotyczą składu odcieku oraz stanu wód podziemnych, powierzchniowych, atmosfery oraz gruntu. W literaturze wiele uwagi poświęca się modelom, symulującym prace składowiska (np. odpowiednim bioreaktorom). Szczegółowe oznaczanie lotnych kwasów tłuszczowych, na każdym etapie składowania, umożliwia lepsze zrozumienie biochemicznych procesów zachodzących w składowiskach. Mimo dużego zainteresowania tematyką obecności kwasów na składowiskach niewiele uwagi poświęca się samej metodyce oznaczania tych analitów. Liczne publikacje przedstawiają głównie wpływ lotnych kwasów tłuszczowych na efektywność procesów, zachodzących podczas składowania odpadów. Mało uwagi poświęca się metodyce przygotowania próbek odcieków oraz parametrom oznaczeń końcowych. Poza tym w większości prac szacowano jedynie sumaryczne ilości LKT bez określania stężenia poszczególnych kwasów. Uzyskane wyniki mogą być pomocne w wyborze dokładniejszej techniki analitycznej, pozwalającej oznaczać poszczególne kwasy.

Metodyki, korzystające z miareczkowania, zazwyczaj poprzedzane są etapem izolacji analitów z matrycy pierwotnej za pomocą destylacji, pozwalają określać jedynie sumaryczną zawartość LKT. Techniki te charakteryzują się małą dokładnością i selektyw-

nością oraz wysoką granicą oznaczalności [31, 32]. Sponza i Agdag [33] wykorzystali technikę miareczkowania do oznaczania LKT w bioreaktorze, imitującym warunki panujące na składowisku. Badali oni wpływ recyrkulacji odcieku na proces beztlenowego oczyszczania odpadów domowych. Gdy dominującą fazą w reaktorze była faza kwaśna, uzyskiwali największe wartości stężenia LKT. Na podstawie przeprowadzonych badań Sponza i Agdag zauważyli, że większe wartości stężeń kwasów występowały przy intensywniejszej recyrkulacji oraz większym udziale biodegradowalnych odpadów. Bohdziewicz i współprac. [34] w celu oznaczenia stężenia LKT obecnych w odcieku „starego” składowiska zastosowali technikę destylacyjną połączoną z miareczkowaniem (Buchi 323 - Distillation Unit). Uzyskali oni sumaryczną zawartość LKT w próbce odcieku rzędu od 500 do 900 mg $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{dm}^3$. Twierdzą, iż oczyszczanie odcieku ze składowisk odpadów jest trudniejsze niż oczyszczanie ścieków miejskich. Dlatego w celu usunięcia zanieczyszczeń z odcieku proponują połączenie kilku pojedynczych operacji oczyszczania: procesu biologicznego, chemicznego utleniania siarczanem żelaza(III) i technik membranowych (ultrafiltracji lub odwróconej osmozy).

Najbardziej odpowiednimi technikami oznaczania LKT są techniki chromatograficzne, gdyż umożliwiają identyfikację i ilościowe oznaczenie poszczególnych lotnych kwasów tłuszczowych. Przy zastosowaniu wysokosprawnej chromatografii jonowej (IC) Manning i Bewsher [35] oznaczali zawartość kwasów organicznych w próbce odcieków z miejskiego składowiska odpadów. W celu wyeliminowania wpływu węglanu na wyniki oznaczeń LKT oraz ich soli do badanych próbek dodawano kwasu oktanosulfonowego (eluentu). Następnie próbkę mieszano przy użyciu ultradźwięków i rozcieńczano do dalszej analizy. W odciekach stężenia octanów i propanianów osiągały odpowiednio wartości nawet 10000 i 3000 mg/dm^3 ; dlatego też niezbędne było rozcieńczenie próbki przed wprowadzeniem do układu chromatograficznego. Na „starym” składowisku zawartość kwasów organicznych i ich soli była dużo mniejsza niż na „nowym”. W tabeli 4 przedstawiono wartości stężeń LKT i ich soli w odciekach składowisk klasyfikowanych ze względu na wiek, oznaczonych za pomocą chromatografii jonowej. Granica oznaczalności badanych kwasów i ich soli w odciekach wynosiła 5 mg/dm^3 .

Tabela 4

Wartości stężeń anionów LKT w odciekach oznaczonych za pomocą IC [35]

LKT / (reszta kwasowa)	Stężenie [mg/dm^3]		
	Składowisko odpadów		
	Młode	Średnie	Stare
Octan	6940	670	0
Propionian	2810	200	0
Izomaślan	320	0	0
Maślan	3380	5	0
Izowalerian	280	5	0
Walerian	1460	5	0

Wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego zauważalnie spadała zawartość kwasów w odciekach (tab. 5).

Zastosowanie chromatografii jonowej wymaga często skomplikowanej procedury oczyszczania próbki, aby zmniejszyć interferencje oraz osiągnąć odpowiednio niską granicę oznaczalności. Dlatego w licznych publikacjach naukowych jako przydatne na-

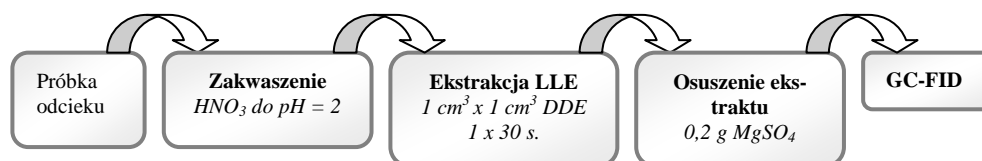
rzędzie do oznaczania lotnych kwasów tłuszczowych zarówno w próbkach wodnych, jak i gazowych, pochodzących ze składowiska odpadów, stosowano chromatograf gazowy z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (GC-FID). Technika GC-FID umożliwia identyfikację i ilościowe oznaczenie poszczególnych kwasów tłuszczowych. Manni i Caron [8] zaprezentowali metodykę oznaczania wolnych LKT w odciekach, polegającą na ekstrakcji ciecz-ciecz (LLE) na etapie przygotowania próbek oraz GC-FID na etapie oznaczeń końcowych. Eter dietylowy (DDE) został zastosowany jako ekstrahent. Stosowano jednokrotną ekstrakcję w czasie 30 s. W procesie ekstrakcji do fazy eterowej przechodziło 28,6% kwasu octowego i 64,3% kwasu propionowego. Schemat blokowy oznaczania LKT w próbkach odcieków wg Manniego i Carona [8] został przedstawiony na rysunku 4.

Tabela 5

Minimalne, maksymalne i średnie wartości stężeń LKT w próbkach odcieków [35]

LKT	Stężenie [mg/dm ³]		
	Minimalne	Maksymalne	Średnie
LKT (jako C)	<2	3672	540
Kwas butanowy	n.w.	562	69,5
Kwas heksanowy	n.w.	197	25,8
Kwas izobutanowy	n.w.	237	22,4
Kwas izoheksanowy	n.w.	9,4	1,2
Kwas izopentanowy	n.w.	234	34,5
Kwas octowy	n.w.	1321	219
Kwas pentanowy	n.w.	302	36,7
Kwas propionowy	n.w.	1371	131

*n.w. - nie wykryto



Rys. 4. Schemat blokowy oznaczania LKT w próbkach odcieków [8]

Z wykorzystaniem tej metodyki kwas octowy oznaczano w próbce modelowej na poziomie 1369 mg/dm³ z ok. 5% precyzją oraz 3% dokładnością [8]. W tabeli 6 zostały porównane wartości stężeń LKT oznaczanych tą metodyką w próbce modelowej z wartościami oczekiwanymi.

Tabela 6

Porównanie wartości stężeń LKT oznaczanych techniką LLE-GC-FID w próbce modelowej z wartościami oczekiwanymi [8]

Anality	C2	C3	iC4	C4	iC5	C5	iC6	C6	C7
Stężenie uzyskane [mg/dm ³]	1442	160,7	226,3	220,5	290,7	290,1	379,1	381,9	446,4
Wartość wyjściowa stężenia [mg/dm ³]	1369	180,2	240,2	240,2	300,3	300,3	360,3	360,3	420,4

Manni i Caron nie badali rzeczywistych próbek ze składowiska. Przedstawione przez nich wyniki są jedynie wartościami stężeń LKT w próbkach modelowych uzyskane z wykorzystaniem techniki LLE-GC-FID.

Według El-Fadel i współprac. [18], stężenie całkowitej zawartości lotnych kwasów w odcieku pochodzącym ze składowiska odpadów miejskich może wynosić od 0 do 19 000 mg CH₃COOH/dm³.

Stosowanie tradycyjnego (tlenowego) procesu unieszkodliwiania odcieków wiąże się z dużymi nakładami finansowymi (energetycznymi). Korzystniejszą alternatywą eliminacji części biodegradowalnej z odcieków jest zastosowanie reaktora [36]. Stosowanie bioreaktorów przyspiesza degradację odpadów miejskich oraz zwiększa produkcję metanu [37].

Głównym celem badań Garcia i współprac. [38] było opracowanie skutecznego sposobu usuwania organicznych zanieczyszczeń zawartych w odciekach z miejskiego składowiska odpadów oraz porównanie w dwóch różnych temperaturach (17 i 35°C) procesu beztlenowego oczyszczania odcieków w modelowym reaktorze (UASB - *Upflow Anaerobic Sludge Blanket*). Reaktor UASB jest szczególnym rodzajem reaktora do prowadzenia fermentacji metanowej ścieków. Wykorzystuje się w nim podatność zanieczyszczeń organicznych na rozkład w warunkach beztlenowych. Składa się on z dwóch części - przepływowej i sedymentacyjno-rozdzielczej. Procesy fermentacyjne zachodzą w dwóch zasadniczych etapach. Pierwszy etap obejmuje szybkie fazy hydrolizy acidolitycznej i octanogennej, natomiast druga faza - metanizacji. LKT były oznaczane za pomocą techniki GC-FID. Próbkę cieśla przed wprowadzeniem do chromatografu gazowego została zakwaszona kwasem fosforowym(V) do pH = 2. Odcieki okazały się być biodegradowalne w 96,3%. Stosunek zawartości propionianów do octanów wahał się w zakresie od 0,42 do 0,85. Stwierdzono, że frakcja organiczna, powstająca na „młodym” składowisku, była łatwiej biodegradowalna w reaktorze UASB w wyższej temperaturze. Głównym problemem oczyszczania odcieków w bioreaktorze były zmiany składu odcieków, wynikające z opadów deszczu oraz zmian składu miejskich odpadów.

Tabela 7

Wartości stężeń LKT w kolumnach reakcyjnych zasilanych wodą oraz odciekiem po obróbce tlenowej i beztlenowej [37]

Kwas	Stężenie [mgC/dm ³]		
	Woda wodociągowa 40 dzień	Odciek po obróbce tlenowej 24 dzień	Odciek po obróbce beztlenowej 10 dzień
octowy	800	1200	1600
propionowy	240	800	-
masłowy	-	800	1530

He i współprac. [37] porównywali zawartość LKT oznaczanych za pomocą techniki GC-FID, w kolumnach reaktorów symulujących składowisko, zasilanych wodą wodociągową, odciekiem po obróbce tlenowej oraz odciekiem po obróbce beztlenowej. Najszybciej powstającym LKT był kwas octowy, a następnie kwas masłowy i propionowy. Kolumna zasilana wodą wodociągową największe stężenia kwasów osiągała dopiero

w ok. 40 dniu procesu, natomiast kolumna z odciekami po obróbce beztlenowej już w dziesiątym dniu. W tabeli 7 zostały przedstawione maksymalne wartości stężeń kwasów karboksylowych, znajdujących się w kolumnach reakcyjnych wypełnionych wodą wodociągową, odciekami pochodzącym z obróbki tlenowej lub beztlenowej.

Przez pierwsze 70 dni we wszystkich kolumnach największe wartości stężeń osiągały kolejno kwasy: octowy, masłowy i propionowy. Po tym okresie najszybciej spadało do zera stężenie kwasu octowego, a najwolniej kwasu propionowego.

Jak wskazują uzyskane dane, zasilanie różnymi roztworami kolumn reakcyjnych wpływa na szybkość procesu hydrolizy oraz na skład produktów fermentacji.

Ejlertsson i współprac. [4], korzystając z modelowego reaktora symulującego prace składowiska, przedstawili wpływ obecności organicznych zanieczyszczeń w odpadach miejskich na procesy degradacyjne. Do oznaczania LKT wykorzystali technikę GC-FID. W fazie początkowej (pierwsze 100 dni) ciekłe próbki zawierały znaczne ilości LKT. Dominującym kwasem był kwas octowy, którego stężenie osiągnęło wartość aż 1202 mg/dm^3 . Po okresie 200 dni stężenie kwasów spadło do wartości poniżej granicy oznaczalności (3 mg/dm^3).

Natomiast Jianguo i współprac. [39] badali zachowanie się LKT w bioreaktorze wypełnionym recyrkulowanym i nierecyrkulowanym odciekami. W obydwu reaktorach następował wzrost stężenia LKT w fazie kwaśnej, który mieścił się w granicach $11,85\text{--}9313,00 \text{ mgC/dm}^3$. Sumaryczna zawartość LKT-C w odcieku pochodzącym z miejskiego składowiska była rzędu $126\text{--}5860 \text{ mg/dm}^3$.

Lotne kwasy tłuszczowe są dobrym wskaźnikiem procesu rozkładu odpadów. Na podstawie składu i stężenia LKT w próbkach ciekłych, gazowych i stałych można śledzić przebieg procesu degradacji na składowiskach odpadów.

Davoli i współprac. [6] badali natężenie emisji związków odorowych z miejskiego składowiska odpadów za pomocą techniki GC-MS. Ze względu na poziom stężeń organicznych zanieczyszczeń (rzędu ng/dm^3), w tym LKT, przeprowadzono etap izolacji i wzbogacania analitów za pomocą mikroekstrakcji do fazy stacjonarnej (SPME). Ze względu na silne właściwości hydrofilowe analizowanych polarnych analitów, w szczególności LKT, wybrano włókno mieszane PDMS-DVB/CAR. Gazowe próbki były pobierane bezpośrednio ze składowiska oraz jego okolic w różnych miesiącach roku. W gazach pochodzących z „świeżych” odpadów zawartość kwasu masłowego wynosiła $0,03 \text{ }\mu\text{g/dm}^3$. Natomiast procentowy udział LKT w emisji z okolic składowiska odpadów przeliczony na kwas masłowy wynosił 0,10%. Na wejściu do skrubera stężenia kwasów octowego, masłowego, heksanowego wynosiły odpowiednio: 2,60; 1,05 oraz $1,38 \text{ }\mu\text{g/dm}^3$. Kwasy: masłowy i heksanowy zostały ilościowo usunięte w skruberze, natomiast stężenie kwasu octowego w gazie opuszczającym skrubier wynosiło $1,19 \text{ }\mu\text{g/dm}^3$ [6].

Dincer i współprac. [40] oznaczali LKT emitowane ze składowiska odpadów medycznych w maju i we wrześniu za pomocą techniki GC-MS sprzężonej z termiczną desorpcją. Średnia temperatura w maju w tym rejonie wynosi 19°C , a we wrześniu 25°C . W maju dominującymi kwasami w mogilnikach tego składowiska były kwasy octowy i izomasłowy, których średnie wartości stężeń wynosiły odpowiednio 22,4 i $3,56 \text{ }\mu\text{g/m}^3$. Natomiast we wrześniu stężenie kwasu octowego było mniejsze. Gazy nad składowiskiem odpadów zawierały większe stężenia LKT w maju niż we wrześniu. Przykładowo stężenie kwasu izowalerianowego w maju wynosiło $2,34 \text{ }\mu\text{g/m}^3$, a we wrześniu

0,20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Mniejsze wartości stężeń LKT obserwowane we wrznięciu mogły być spowodowane mniejszą szybkością degradacji wynikającą z chemicznego usuwania odorów albo sorpcji LKT na materii o charakterze zasadowym [40].

W przypadku braku właściwych zabezpieczeń na składowisku odpadów odcieki mogą infiltrować przez podłoże i powodować nie tylko zanieczyszczenie wód powierzchniowych, ale także gleby, lotnymi kwasami tłuszczowymi.

Hrapovic i Rowe [7] w celu oznaczenia LKT w gliniastej glebie składowiska odpadów zastosowali SPME na etapie izolacji i wzbogacenia próbki oraz technikę GC-FID na etapie oznaczeń końcowych. Kwasy octowy, propionowy i masłowy były ekstrahowane przy użyciu włókna PDMS-CAR (*Polidimetylosiloksan-Carboxen*). Granica oznaczalności dla kwasu octowego wynosiła $3 \div 10 \text{ mg}/\text{dm}^3$. Kwas izowalerianowy był stosowany jako wzorzec wewnętrzny. Wyniki badań ukazują, że kwasy octowy, propionowy i masłowy poddawane są rozkładowi przez mikroorganizmy znajdujące się w glebie. W górnej warstwie gleby, znajdującej się najbliższej składowanych odpadów, zauważalna była wzmożona aktywność mikrobiologiczna. Stężenie LKT w próbce gliny w przeliczeniu na rozpuszczalny węgiel organiczny wynosiło $2400 \text{ mg}/\text{dm}^3$.

Podsumowanie

Składowanie odpadów pomimo zastosowania nawet najlepszych zabezpieczeń będzie zawsze elementem systemu gospodarowania odpadami uciążliwym dla środowiska. Zachodzące w fazie kwaśnej procesy biodegradacji organicznych składników odpadów mogą prowadzić do zanieczyszczenia lotnymi kwasami tłuszczowymi odcieków, a następnie wód powierzchniowych i podziemnych oraz gleby i powietrza w rejonie składowiska. Stopień zanieczyszczenia, a tym samym jakość tych elementów środowiska wymaga pomiaru zawartości LKT. Procesy biochemiczne prowadzące do konwersji materii organicznej do metanu zależą od stężenia LKT, na co wskazują badania nad pracą bioreaktora w skali laboratoryjnej. Te badania również wymagają dostępności metodyk oznaczania nie tylko sumy, ale także zawartości poszczególnych LKT. Dużą rolę w oznaczaniu indywidualnych LKT w różnych próbkach pobieranych na składowiskach odpadów spełnia chromatografia gazowa i jest ona coraz szerzej stosowana. Ze względu na różnorodność i złożoność matryc oraz często konieczność oznaczania małych stężeń próbki muszą być na ogół w szczególny sposób przygotowywane. Próbki wodne mogą być także bezpośrednio dozowane do chromatografu gazowego, jeżeli stężenie jest wystarczająco duże, układ chromatograficzny nie jest wrażliwy na wodę, a materia w nich zawarta zostanie oddzielona od próbki.

Literatura

- [1] Renou S., Givaudan J.G., Poulain S., Dirassouyan F. i Moulin P.: J. Hazard. Mater., 2008, **150**, 468-493.
- [2] Kjeldsen P., Barlaz M.A., Rooker A.P., Baun A. i Christensen T.H.: Crit. Rev. Environ. Sci. Technol., 2002, **32**, 297-336.
- [3] Siegart I. i Banks C.: Process Biochem., 2005, **40**, 3412-3418.
- [4] Ejlerstsson J., Karlsson A., Lagerkvist A., Hjertberg T. i Svensson B.H.: Adv. Environ. Res., 2003, **7**, 949-960.
- [5] Bozkurt S., Moreno L. i Neretnieks I.: Sci. Total. Environ., 2000, **250**, 101-121.
- [6] Davoli E., Gangai M.L., Morselli L. i Tonelli D.: Chemosphere, 2003, **51**, 357-368.
- [7] Hrapovic L. i Rowe R.K.: J. Contam. Hydrol., 2002, **56**, 221-242.



- [8] Manni G. i Caron F.: *J. Chromatogr. A*, 1995, **690**, 237-242.
- [9] Abalos M., Bayona J.M. i Pawliszyn J.: *J. Chromatogr. A*, 2000, **873**, 107-115.
- [10] Światłowska J., Zaborowska A. i Zygmunt B.: *Analityka*, 2006, **2**, 4-6.
- [11] Wells J.M. i Zhou You L.: *J. Chromatogr. A*, 2000, **885**, 237-250.
- [12] Howard P.H.: *Handbook of Fate and Exposure Data for Organic Chemicals, Volume III Pesticides*, Lewis Publishers, USA, 1991.
- [13] Kai P. i Schafer A.: *Identification of Key Odour Components in Pig House Air using Hyphenated Gas Chromatography Olfactometry*, *Agricultural Engineering International: the CIGR Journal of Scientific Research and Development*. Manuscript BC 04 006. Vol. VI, December, 2004.
- [14] Poradnik fizykochemiczny, praca zbiorowa. WNT, Warszawa 1974.
- [15] Pan L., Adams M. i Pawliszyn J.: *Anal. Chem.*, 1995, **67**, 4396-4403.
- [16] Wardencki W., Curyło J. i Namieśnik J.: *J. Biochem. Biophys. Methods*, 2007, **70**, 275-288.
- [17] Kozłowska B., *Ochrona Środowiska - wybrane zagadnienia*. Wyd. Polit. Łódzkiej, Łódź 2001.
- [18] El-Fadel M., Bou-Zeid E., Chahine W. i Alayli B.: *Waste Manage.*, 2002, **22**, 269-282.
- [19] http://www.mos.gov.pl/odpady/wydawanie_decyzji/zabezpieczenie.pdf
- [20] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 grudnia 2002 r. w sprawie zakresu, czasu, sposobu oraz warunków prowadzenia monitoringu składowisk odpadów (DzU Nr 220, poz. 1858).
- [21] Welander U., Henryson T. i Welander T.: *Water Res.*, 1997, **31**, 2351-2355.
- [22] Wang F., Smith D.W. i El-Din M.G.: *J. Environ. Eng. Sci.*, 2003, **2**, 413-427.
- [23] Harsem J.: *Water Res.*, 1983, **17**, 699-705.
- [24] Barlaz M.A., Schaefer D.M. i Ham R.K.: *Appl. Environ. Microb.*, 1989, **35**, 55-65.
- [25] Chian E.S.K. i DeWalle F.B.: *J. Environ. Eng. Div.*, 1976, **102**, 411-431.
- [26] Żygadło M.: *Gospodarka odpadami komunalnymi*. Wyd. Polit. Świętokrzyskiej, Kielce 1998.
- [27] Bogacki A.: *Eko-problemy*, 1993, **23**, 14-16.
- [28] Dyrektywa Rady 99/31/UE z dnia 26 kwietnia 1999 r. w sprawie składowania odpadów.
- [29] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 grudnia 2002 r. w sprawie zakresu, czasu, sposobu oraz warunków prowadzenia monitoringu składowisk odpadów (DzU Nr 220, poz. 1858).
- [30] Kaczorek K. i Ledakowicz S.: *Biotechnologia*, 2005, **2**, 69-87.
- [31] Lahav O. i Loewenthal R.E.: *Water SA*, 2000, **26**, 389-392.
- [32] Kryłow M. i Lach A.: *Mat. Seminarium P.K. Metody oznaczania wskaźników zanieczyszczeń organicznych*. Kraków 1998.
- [33] Sponza D.T. i Agdag O.N.: *Process Biochem.*, 2004, **39**, 2157-2165.
- [34] Bohdziewicz J. i Kwarciak A.: *Desalination*, 2008, **222**, 128-134.
- [35] Manning D.A.C. i Bewsher A.: *J. Chromatogr. A*, 1997, **770**, 203-210.
- [36] Gladchenko M. i Kalyuzhnyi S.: *Inż. Ochr. Środow.*, 2003, **6**, 107-119.
- [37] He P.-J., Shao L.-M., Qu X., Li G.-J. i Lee D.-J.: *Chemosphere*, 2005, **59**, 837-844.
- [38] Garcia H., Rico J.L. i Garcia P.A.: *Bioresour. Technol.*, 1996, **58**, 273-277.
- [39] Jianguo J., Guodong Y., Zhou D., Yunfeng H., Zhonglin H., Xiangming F., Shengyong Z. i Chaoping Z.: *Waste Manag.*, 2007, **27**, 893-901.
- [40] Dincer F., Odabasi M. i Muezzinoglu A.: *J. Chromatogr. A*, 2006, **1122**, 222-229.

VOLATILE FATTY ACIDS IN A LANDFILL - OCCURRENCE AND DETERMINATION

Abstract: Volatile fatty acids (VFAs) are formed in the process of biodegradation of organic matter and therefore they are commonly present in municipal solid waste landfills, where they play a crucial role in converting organic matter to methane. Optimization of this process needs the knowledge and control of VFA content. Since VFAs also have a negative effect on the environment quality their content should be measured also in raw and treated leachate surface and groundwater and air in the area of the landfill. The most appropriate technique to determine individual VFAs is gas chromatography. The samples must be properly prepared before they can be introduced into GC for analysis. The sample preparation is generally based on VFA isolation, often accompanied by enrichment; though aqueous samples, after suspended matter removal, can also be injected to some GC systems.

Keywords: volatile fatty acids, gas chromatography, municipal landfill, leachates