

FORMACIÓN DE PCDD/Fs EN EL COMPOSTAJE DE LODOS POR ACCIÓN ENZIMÁTICA

Autores: María Muñoz^(*), María Francisca Gómez-Rico, Rafael Font

Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Alicante. Carretera de San Vicente del Raspeig s/n, 03690 San Vicente del Raspeig, Alicante.

(*) maria.munoz@ua.es

RESUMEN

En el compostaje se degradan los compuestos orgánicos pero en estudios previos se observó un aumento en la concentración de PCDD/Fs tras 40 días de compostado. En esta investigación se han tomado muestras de un túnel de compostaje de lodos de depuradora mezclados con serrín y paja en diferentes puntos y se ha analizado su contenido en PCDD/Fs. Las concentraciones de PCDD/Fs se encuentran entre 2 – 35 ng WHO₂₀₀₅-TEQ/kg. Desde el punto de vista de la composición (lodo, serrín, paja), se observó que las muestras son homogéneas, pero la composición en PCDD/Fs y otros contaminantes es diferente y errática, sin una tendencia clara. Sin embargo, todos los valores se encuentran por debajo del límite propuesto por un borrador de la UE (100 ng I-TEQ/kg). El análisis de PCDD/Fs en estas muestras no es sencillo debido a que hay una gran cantidad de contaminantes. Por tanto, ante la aparición de valores puntualmente elevados de PCDD/Fs se sugiere repetir el análisis y tomar muestras integradas con el fin de obtener valores fiables. Si a pesar de repetir los análisis, siguen apareciendo valores elevados de concentración, se debería comprobar que la aireación del proceso sea la correcta y, en caso de seguir obteniendo valores elevados, poner atención al contenido en PCDD/Fs de las muestras iniciales (lodo o material espesante) así como al contenido en precursores (clorofenoles) de estos materiales y que pueden favorecer la formación de dioxinas por medio de enzimas lignolíticas.

ABSTRACT

During the composting process organic compounds are degraded but an increase in the PCDD/F concentration after 40 days of composting with sewage sludge mixed with straw and sawdust was previously observed. Samples from a composting tunnel plant were analysed in this work for PCDD/F content. Concentration values ranged 2-35 ng WHO₀₅-TEQ/kg. From the point of view of the composition (sewage sludge, sawdust and straw) the samples were homogeneous. Nevertheless, the PCDD/F concentration that was observed was erratic and random without any clear trend. Nevertheless, toxic values were below the EU proposed limit (100 ng I-TEQ/kg). The analysis of PCDD/Fs in samples of this type is not easy due to the large amount of pollutants present in the sample and therefore, in view of locally high levels of PCDD/Fs, it is suggested that the analysis is repeated and integrated samples are collected in order to obtain reliable values. If upon repeating the analysis, high values still occur, then the aeration of the process should be checked. If after this, the high values continue to persist, then special attention should be paid to the PCDD/Fs content in the initial samples (sewage sludge and bulking material), and to the precursors (chlorophenols) that can be present in these materials and that can contribute to or enhance the formation of PCDD/Fs via lignolytic enzymes.

1. INTRODUCCIÓN

El compostaje, con lodos, consiste esencialmente en la mezcla de lodo con un agente de espesado, estabilización de la mezcla en presencia de aire, maduración, cribado para obtener un material homogéneo y eliminar el agente espesante sobrante, y almacenaje del material compostado resultante (compost). En el proceso se degradan los compuestos orgánicos. En estudios previos se observó un aumento en la concentración de PCDD/Fs tras 40 días de compostado (Gómez-Rico, 2008). En un estudio en una planta de compostaje, Hamann y col. (1997) encontraron un importante aumento en los valores de I-TEQ del lodo compostado con virutas de madera, respecto al lodo sin compostar, observando los valores máximos en compost viejo.

Algunos estudios atribuyen este aumento a la transferencia de estos compuestos desde el material espesante o el lodo inicial (Wild et al., 1993), ya sea de las propias PCDD/Fs o como precursores (por ejemplo el pentaclorofenol). El serrín utilizado como material espesante puede contener pentaclorofenol, usado durante años como fungicida para tratar la madera contra la carcoma (Mardones et al., 2008).

La actividad biogénica, relacionándose con la formación de PCDD/Fs, ya fue previamente estudiada durante la digestión aerobia de lodos de depuradora (Disse et al., 1995) y en el compostaje de residuos de jardín adicionando un precursor (Öberg et al., 1993). Öberg y Swanson estudiaron la formación de PCDD/Fs a través de una enzima (lactoperoxidasa, LP) y clorofenoles (Öberg et al., 1987).

En esta investigación se han tomado muestras de un túnel de compostaje en diferentes puntos y se ha analizado su contenido en PCDD/Fs, PAHs, clorobencenos y clorofenoles. Además se realizaron experimentos de compostaje a escala de laboratorio simulando condiciones de aireación forzada y no forzada.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Las muestras de biosólido usadas durante esta investigación fueron recogidas de una planta de depuración de aguas residuales y de compostaje en Alicante (España). La unidad de compostaje procesa el lodo procedente de su tratamiento en la unidad anexa de tratamiento de aguas residuales y de otras unidades. El sistema usado en la unidad de compostaje consiste en la combinación de túneles paralelos, cada uno de los cuales puede procesar un tipo o una mezcla de material inicial. Las dimensiones de cada túnel son: 3 m de ancho, 2 m de altura y 75 m de largo (Muñoz et al., 2010).

Se recogieron ocho muestras a lo largo del túnel (cada 15 metros), además de muestra de lodo, paja y serrín inicial. Todas las muestras fueron analizadas para determinar su contenido en humedad, residuo seco, composición química y análisis termogravimétrico.

Para los experimentos de laboratorio se utilizó lodo procedente de la misma planta, paja y serrín, como agentes estructurantes. Con estos materiales se realizaron dos mezclas iniciales compuestas por un 80% de lodo, un 6% de paja y un 14% de serrín y en una de ellas se adicionó la cantidad de pentaclorofenol necesaria para conseguir una concentración de 100 mg PCP/kg masa seca. Éste, fue elegido ya que es un precursor de la formación de PCDD/F.

Se utilizaron vasos Dewars para simular las condiciones de aireación forzada y una estufa de laboratorio para simular las condiciones no forzadas y en condiciones de temperatura y humedad controladas. El procedimiento con los Dewars detallado es presentado en este congreso en la comunicación PT02.

Para el análisis de PCDD/Fs, unos 20 g de muestra se extrajeron mediante extracción acelerada con tolueno. Todo el proceso se hizo siguiendo las indicaciones del método

EPA 1613 (US EPA, 1994). El extracto fue sometido a una etapa de limpieza, purificación y finalmente se analiza mediante HRGC-HRMS con un equipo Micromass Autospec-Ultim NT de Waters con entrada PTV y con columna DB5-MS (60 x 0.25 mm). La identificación y cuantificación de cada compuesto se realizó mediante el método de dilución isotópica. Además se realizaron blancos de todos los experimentos. También se analizaron clorofenoles, clorobencenos y PAHs mediante extracción con una mezcla acetona-hexano (1:1 v/v) y se analizaron mediante GC-MS siguiendo las indicaciones del método US EPA 8270 D (US EPA, 2007).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados del estudio termogravimétrico en las muestras procedentes del túnel de compostaje, mostraron que, desde el punto de vista de la composición, las muestras son homogéneas (Muñoz et al., 2013), pero la composición en PCDD/Fs y otros contaminantes es diferente y errática, sin una tendencia clara. Destaca una muestra de la parte intermedia-final del túnel con valores de concentración más elevados que el resto (34.9 ng WHO2005 TEQ/kg) mientras que el resto de las muestras presentan valores de 2-28 ng WHO2005 TEQ/kg. Los congéneres 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD y OCDD son los más abundantes, con valores entre 2.6-11.4 y 0.8-5 ng WHO2005 TEQ/kg respectivamente. Destaca que 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD presenta una concentración más elevada que OCDD, dado que su factor de toxicidad es mayor. Sin embargo, todos los valores se encuentran por debajo del límite propuesto por la Unión Europea (100 ng I-TEQ/kg).

Las concentraciones de clorofenoles y clorobencenos fueron inferiores a 0.8 y 0.2 µg/g de materia seca respectivamente de 3 – 26 mg/kg para PAHs, siendo los mayores valores los obtenidos para muestras intermedias.

En relación a los experimentos del laboratorio se observó también un aumento de 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD y OCDD en los experimentos con pentaclorofenol. Este aumento fue notablemente mayor en el experimento de la estufa (de 820 ng/kg a 2900 ng/kg). Pero los valores de toxicidad se encontraban entre 2 y 5 ng WHO2005 TEQ/kg.

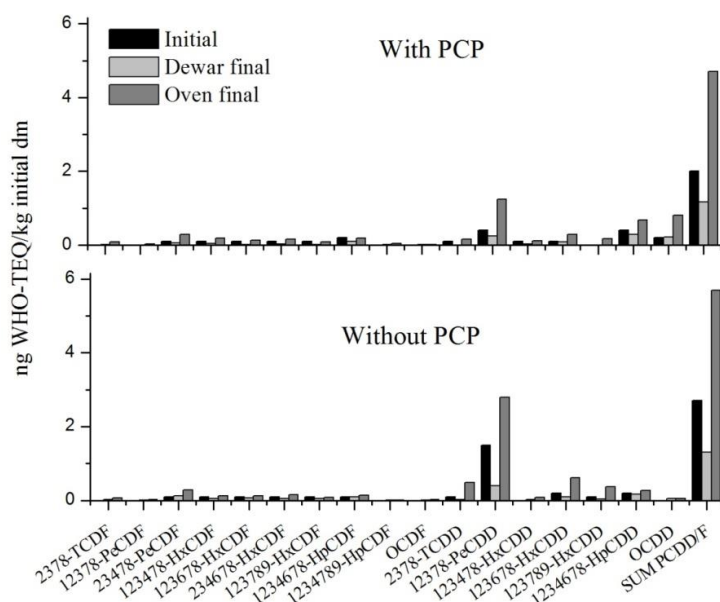


Figura 1. Concentraciones de los congéneres 2,3,7,8-PCDD/F en WHO2005 TEQ/kg materia seca inicial.

4. CONCLUSIONES

El análisis de PCDD/Fs en estas muestras no es sencillo debido a que hay una gran cantidad de contaminantes y, por tanto, ante la aparición de valores puntualmente elevados de PCDD/Fs se sugiere repetir el análisis y tomar muestras integradas con el fin de obtener valores fiables. Si a pesar de repetir los análisis, siguen apareciendo valores elevados de concentración, se debería comprobar que la aireación del proceso sea la correcta y, en caso de seguir obteniendo valores elevados, se debería poner especial atención al contenido en PCDD/Fs de las muestras iniciales (lodo o material espesante) así como al contenido en precursores (clorofenoles) que pueden contribuir o favorecer la formación de dioxinas por medio enzimas lignolíticas

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la ayuda proporcionada por el proyecto CTQ2008-05520 del Ministerio y al Prometeo 2009/043/FEDER de la Comunidad Valenciana.

6. BIBLIOGRAFÍA

- Disse, G.; Weber, H.; Hamann, R. and Haupt, H. J., **1995**. "Comparison of PCDD and PCDF concentrations after aerobic and anaerobic digestion of sewage sludge." *Chemosphere* 31(7): 3617-3625.
- Gómez-Rico, M. F. (**2008**). Estudio de contaminantes orgánicos en el aprovechamiento de lodos de depuradora de aguas residuales urbanas. Ingeniería química. Alicante, Universidad de Alicante.
- Hamann, R.; Weber, H.; Disse, G. and Haupt, H. J., **1997**. "Determination of the PCDD/F levels in large-scale sewage sludge composting." *Organohalogen Compd.* 32: 400-402.
- Mardones, C.; von Baer, D.; Hidalgo, A.; Contreras, A. and Sepúlveda, C., **2008**. "Determination of pentachlorophenol and tribromophenol in sawdust by ultrasound-assisted extraction and MEKC." *Journal of Separation Science* 31(6-7): 1124-1129.
- Muñoz, M.; Gomez-rico, M. F. and Font, R., **2013**. "Use of thermogravimetry for single characterisation of samples of the composting process from sewage sludge." *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 103: 261-267.
- Muñoz, M.; R., F.; Gómez-Rico, M. and Moreno, A., **2010**. "Chlorophenols and PCDD/Fs during sewage sludge composting." *Organohalogen Compd.* 72: 1362-1365.
- Öberg, L. G. and Swanson, S. E., **1987**. "On the absence of polychlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans after lactoperoxidase-catalyzed transformation of chlorophenols." *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 38(6): 962-968.
- Öberg, L. G.; Wagman, N.; Andersson, R. and Rappe, C., **1993**. "De novo formation of PCDD/Fs in compost and sewage sludge - a status report." *Organohalogen Compd.* 11: 297-302.
- US EPA (**1994**). Method 1613. Tetra- through Octa-Chlorinated Dioxins and Furans by Isotope Dilution HRGC/HRMS. SW-846. Washington, D.C., U.S. Environmental Protection Agency.
- US EPA (**2007**). Method 8270D. Semivolatile organic compounds by GC/MS. SW-846. Washington, D.C., U.S. Environmental Protection Agency.
- Wild, S. R.; Harrad, S. J. and Jones, K. C., **1993**. "Chlorophenols in digested U.K. sewage sludges." *Water Res.* 27(10): 1527-1534.