Elżbieta SZCZYRBA¹, Anna SZCZOTKA¹ and Grażyna BARTELMUS¹

MODELLING OF AEROBIC BIODEGRADATION OF PHENOL BY Stenotrophomonas maltophilia KB2 STRAIN

MODELOWANIE TLENOWEJ BIODEGRADACJI FENOLU PRZEZ SZCZEP Stenotrophomonas maltophilia KB2

Abstract: The microbial degradation of phenol by *Stenotrophomonas maltophilia* KB2 strain was studied. The purpose of experiments was to determine optimal environmental conditions for bacterial growth and to develop equation describing both the rate of cell growth and biodegradation rate of phenol. Microbial growth tests in the presence of phenol as the sole carbon and energy source were conducted in batch reactor for different initial concentration of the degraded compound changed in the range of 25-500 g·m⁻³. The kinetic experiments were performed in optimal environmental conditions (30°C, pH 7). The Haldane inhibitory model with the values of constants: $\mu_m = 0.9 \text{ h}^{-1}$, $K_s = 48.97 \text{ g·m}^{-3}$, $K_i = 256.12 \text{ g·m}^{-3}$ predicted the experimental data with the best accuracy. The obtained data-base made it possible also to determine the values of biomass yield coefficient, $(Y_{XS})_{obs} = 0.614$, and the endogenous decay coefficient, $k_d = 0.05 \text{ h}^{-1}$.

Keywords: phenol, biodegradation, batch culture, kinetics

Introduction

Phenol and phenolic derivatives are one of the largest groups of environmental pollutants due to their presence in many industrial effluents and broad application as antibacterial and antifungal agents [1]. Phenolic compounds enter the environment through the decomposition of the attached algae, phytoplankton and through wastewater discharges from a variety of industries such as oil and petroleum refineries, coking plants, coal processing, industries of resins, paints, dyes, petrochemicals production, textiles and paper mills [2]. Phenols have been on the list of priority pollutants for a long time, due to causing many adverse effects to human health (toxic to the nervous system, the heart, the kidneys, the liver and are readily absorbed through skin and mucosa) and the environment. Concentrations as low as 0.005 mg·dm⁻³ cause adverse effect to aquatic environment, while 0.8 mg·kg⁻¹ of soil is considered toxic [3].

Phenol is either toxic or lethal to fish at concentration of 5-20 mg·dm⁻³, and imparts medicinal taste and odour even at much lower concentration of 2 μ g·dm⁻³. Therefore, to save our aqueous ecosystems, it has been mandatory for industries to treat these wastes before safe disposal to water bodies [4]. Various treatment methods are available for reduction of phenol content in wastewater. The physicochemical methods for the treatment of phenol laden wastewater include: chlorination, ozonation, adsorption, solvent extraction, membrane process, coagulation, flocculation [5]. The major disadvantages of the conventional treatments are costs involved in the disposal of the final effluent, production of toxic intermediates and incomplete mineralization of the compounds. In such cases, biological processes seem very promising in terms of complete mineralization of phenols to

¹ Institute of Chemical Engineering, Polish Academy of Sciences, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice, Poland, phone +48 32 231 08 11, email: eszczyrba@iich.gliwice.pl

Contribution was presented during ECOpole'16 Conference, Zakopane, 5-8.10.2016

 CO_2 and H_2O , without producing any toxic residues, low cost and efficiency of these methods [6]. In biodegradation of phenol the microorganisms play a key role. In spite of the toxicity of this compound, a number of microorganisms are able to use phenol as a source of carbon and energy. A lot of information is accumulated on bacterial species from the *Pseudomonas* genus [7-10] and *Bacillus* genus [2, 11, 12]. After many years of research into aromatic compound biodegradation, a number of other bacterial species have been also described such as *Ewingella Americana* [13], *Staphylococcus aureus* [14], *Alcaligenes faecalis* [15] or mixed bacteria cultures obtained from activated sludge [6, 16-18].

Despite the significant amount of information gathered during the years the problem is still topical and significant and stimulates research being aimed at characterization of new microbial species which successfully utilize phenol as a single carbon source. Therefore, the subject of research in the presented study was to determine kinetics of phenol biodegradation by a novel strain of bacteria, identified as *Stenotrophomonas maltophilia* and designated as KB2. The ability of this strain to use phenol as the sole carbon and energy source is connected with the presence of special enzyme - phenol monooxygenase, which takes part in the first step of phenol metabolic pathway [19-21].

The aim of the studies was to determine the optimal conditions for growth selected microorganisms and next to develop equations describing the rate of growth of microorganisms and the biodegradation of the utilized substrate.

Batch experiments

The kinetic model parameters are usually obtained from batch experiments by observing the biomass growth rate with time at different initial concentration of the substrate. For the exponential growth phase, where the specific growth rate of biomass (μ_{net}) remains constant and its value depends only on the initial substrate level, the rate of changes in biomass concentration is first order and can be defined as:

$$\frac{dX}{dt} = \mu_{net} X \tag{1}$$

where μ_{net} is net specific growth rate $[h^{-1}]$ and *X* is biomass concentration $[g \cdot m^{-3}]$. Integrating equation (1) with known initial condition $X = X_0$ at t = 0 yields:

$$\ln X = \mu_{net} t + \ln X_0 \tag{2}$$

For every experimental point, that is for every initial dose of substrate, the graph representing the dependence $\ln X$ as a function of time is expected to take the form of a straight line whose slope is μ_{net} . By changing the initial concentration of the growth substrate in the solution $\mu_{net} = f(S_{l0})$ data base can be obtained making it possible to select the form and estimation of the kinetic equation constants.

In the processes of biological purification of air or sewage the key parameter, which is the measure of the process efficiency, is the rate of the utilization of pollutant. Hence, it is necessary to know the parameter enabling the transformation of the equation describing the rate of biomass growth to the equation describing the rate of utilization of growth substrate.

The observed biomass yield coefficient $(Y_{xs})_{obs}$ is such a parameter, and it is defined as the ratio of the rate of biomass growth to the rate of utilization of the substrate, measured in the same time interval of growth phase.

The substrate mass loss as a result of biodegradation, can be connected with the biomass growth via the following relationship:

$$\frac{dm_s}{dt} = -\frac{V_l}{(Y_{xs})_{obs}} = (V_l)\frac{dS_l}{dt}$$
(3)

where m_s [g] is the total mass of growth substrate in liquid phase, V_l [m³] is volume of liquid phase in biostat, S_l [g·m⁻³] is phenol concentration in liquid phase.

Integrating dependence (3) over the time interval of the test we obtain:

$$X = X_0 + (Y_{xs})_{obs} (S_{l0} - S_l)$$
(4)

where

$$S_{l0} = \frac{m_{s0}}{V_l} \tag{5}$$

and m_{s0} is the mass of phenol initially introduced into the biostat. Equation (4) can be rearranged to the form, which allows calculating the observed yield coefficient as follows:

$$(Y_{xs})_{obs} = \frac{(X - X_0)}{(S_{l0} - S_l)}$$
(6)

The reason for the termination of growth may be exhaustion of the essential nutrients. Therefore, when the growth substrate is depleted, the endogenous decay of the culture begins. The appropriate equation to describe the loss of cell mass due to cell lysis is:

$$\frac{dX}{dt} = -k_d \cdot X \tag{7}$$

where k_d is a first-order rate constant for endogenous decay. Integrating equation (7) we obtain:

$$\ln X = -k_d t + \ln X_{d0} \tag{8}$$

where X_{d0} is the concentration of cells at the beginning of the decay phase. A plot of ln X versus t yield a line of slope $(-k_d)$. It must be emphasized that the endogenous decay coefficient k_d is a parameter of models describing cometabolic biodegradation of various compounds in the presence of phenol as a growth substrate. Therefore, it is necessary to determine the value of this parameter for future applications.

Materials and methods

Stenotrophomonas maltophilia KB2 strain, coming from collection of Department of Biochemistry, Faculty of Biology and Environment Protection, University of Silesia, was originally isolated from the active sludge of sewage treatment plant.

The adaption of *Stenotrophomonas maltophilia* KB2 strain to use phenol as the only carbon and energy source was carried out in 500 cm³ Erlenmeyer flasks, in an incubatory shaker, at 30°C. The composition of mineral medium was described previously [22].

 2.25 cm^3 of phenol solution (400 mmol) was added to the culture every 24 h and the optical density of bacterial suspension was measured every day. After 5 days of cultivation, the cell suspension was centrifuged (5000 rpm for 10 minutes) and stored at 4°C.

The optical density (OD) method was used to measure cell concentration. OD was determined using spectrophotometer HACH DR3900 (HACH-Lange, Germany) at $\lambda = 550$ nm against distilled water as a reference. To determine cell concentration by absorbance measurement the calibration curve between optical density of the bacterial suspension versus dry cell mass was prepared previously.

Phenol concentration in liquid samples was determined by HPLC method using Waters chromatograph equipped with UV/VIS detector and silica-based, reversed-phase column (Spherisorb ODS2, 150×4.6 mm, 5 µm). Mixture of methanol and 1% acetic acid in water was used as a mobile phase (v:v 40:60). Detection was carried out at wavelength of 272 nm. The liquid samples were taken from bioreactor and centrifuged (9000 rpm) for 10 minutes. Supernatant was filtered through syringe filters (PTFE membrane, pore size 20 µm) and diluted with water (1:1). Before proceeding with the research associated with the determination of kinetic model the effect of temperature and pH on the growth of the tested strain and phenol degradation were examined. In this way the optimal environmental conditions for the process were determined.

Batch experiments were carried out in Biostat B fermentor (Sartorius, USA) with working volume of 2.7 dm³. During experiments the optimal environmental conditions were maintained (30°C and pH 7) and stirrer rotations 300 rpm. The air was supplied by external compressor through a sterilized filter and concentration of dissolved oxygen (DO) was about 5 mg·dm⁻³. Each cultivation was started with the similar cells concentration in the solution, equaling 61.3 g_{dcw}·m⁻³ (the initial OD about 0.2 at $\lambda = 500$ nm). The culture was sampled at regular time intervals and both absorbance and phenol concentration were determined.

Results

Effect of temperature

To determine the influence of temperature on *Stenotrophomonas maltophilia* KB2 growth and phenol degradation a series of experiments at different temperatures (range 22-42°C) and at pH 7 were performed. First part of tests was carried out in Erlenmeyer flasks containing 300 cm³ of microbial culture, with 2.25 cm³ of phenol solution added every 24 h. The growth of tested strain was observed for temperatures changed within the range 22-38°C. *Stenotrophomonas maltophilia* KB2 incubated at 42°C did show neither growth nor phenol degradation and at 22°C the growth of biomass was less intensive than for other temperatures. Taking it into account, the second part of the tests was carried out in batch reactor for temperatures changed within the range 22-38°C and initial concentration of phenol equaled 75 g·m⁻³. Figures 1a and 1b show the results of experiments. It could be observed that both the specific growth rate of KB2 strain and the rate of phenol biodegradation were most effective for temperatures equaling 30 and 34°C. Similar range of temperatures was found by Wojcieszynska et al. [21] as an optimum for activity of monooxygenase isolated from KB2 strain. Therefore, the kinetic experiments were conducted at 30°C.

537



Fig. 1. The rate of growth KB2 strain (a) and phenol biodegradation at different temperatures (b)

Effect of pH

The value of pH solution may affect the rate of biochemical reaction [23]. Therefore, the first series of experiments was carried out in Erlenmeyer flasks, at 30°C and initial phenol concentration equaled 75 g·m⁻³, changing pH in the range of 4.5-9. The tests showed the lack of growth KB2 strain for the values of 4.5 and 9. Another series of experiments was performed in batch reactor for initial phenol concentration in the solution equaling 75 g·m⁻³ and for the range of changes of pH 5-8. It was found that specific growth rate of microorganisms increases for pH changed within the range of 5-6 and decreases for pH above 7. There were no significant differences in the rate of phenol utilization for pH of 6-7 (Fig. 2).



Fig. 2. Specific growth rate of KB2 strain (a) and changes in phenol concentration (b) in the cultures carried out at different pH values, $t = 30^{\circ}$ C

Additionally, for each tested pH value a series of experiments was carried out using uninocculated culture to check whether the decrease in phenol concentration is a result of chemical reaction or not. The results showed that after a few hours of experiments there was no substrate loss. Therefore, pH had no effect on the concentration of phenol in the uninocculated samples. Wojcieszynska et al. [21], investigating activity of enzymes taking part in phenol decomposition, stated that the highest activity of phenol monooxygenase isolated from KB2 strain was observed for similar value of pH, equaling 7.2. Taking above into account, the kinetic tests were performed for pH solution equaling 7.

Effect of initial cell concentration

The series of batch cultures was performed for initial cell concentrations changed in the range of 23.0-92.0 $g_{dcw} \cdot m^{-3}$ (absorbance from 0.075 to 0.3) and initial phenol concentration in the solution equal 75 g·m⁻³. It was observed (Fig. 3) that phenol was effectively decomposed for initial biomass concentrations about 61.3-92.0 $g_{dcw} \cdot m^{-3}$. Taking it into consideration the kinetic tests were carried out in batch reactor for initial concentration of biomass equaling 61.3 $g_{dcw} \cdot m^{-3}$.



Fig. 3. Phenol biodegradation at different initial biomass concentration [g·m⁻³]

Effect of substrate concentration

The batch cultures of *Stenotrophomonas maltophilia* KB2 strain tests were carried out at 30°C and pH 7. A constant value of pH was maintained by feeding 10% solution of KOH or KH₂PO₄. Each culture was started at a similar concentration of cells in the suspension (61.3 g_{dcw}·m⁻³) and for initial phenol concentration changed within the range of 25 to 500 g·m⁻³. Figure 4 shows the curves representing the rates of substrate utilization (a) and biomass growth (b) for different initial phenol concentrations. For every experimental point the graph of ln X = f(t) was plotted; in the exponential growth phase the dependence is a straight line of slope (μ_{net}). The data-base compiled in this way, presented in Figure 5, confirms the earlier information about an inhibitory effect of phenol on the growth of microorganisms.

A lot of propositions of equations describing kinetics of microorganisms growth inhibited by substrate can be found in literature [24]. The most frequently applied the Haldane equation was chosen to describe the *Stenotrophomonas maltophilia* KB2 strain growth on phenol:

$$\mu = \frac{(\mu_m \cdot S)}{K_s + S + \frac{S^2}{K_s}}$$
(9)

where μ_m [h⁻¹] is the model parameter, K_s and K_i are the half saturation constant [g·m⁻³] and substrate inhibition constant [g·m⁻³], respectively.

The kinetic equation parameters were estimated basing on the own database using the least - square error method with the help of NLREG programme (Sherrod 2010), and they are: $\mu_m = 0.9 \text{ h}^{-1}$, $K_s = 48.97 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$, $K_i = 256.12 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$.



Fig. 4. Changes in phenol (a) and biomass (b) concentrations versus time for different initial substrate concentrations



Fig. 5. Effect of initial phenol concentration on specific growth rate of KB2 strain

Developed equation with a mean relative error:

$$e_{Y} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \frac{\mu_{exp,i} - \mu_{calc,i}}{\mu_{exp,i}} \cdot 100\%$$
(10)

not exceeding 5% approximates the experimental data. In Equation (10) subscripts *exp* and *calc* denote experimental and calculated values, respectively.

The values of kinetic parameters and growth conditions were compared with literature data in Table 1 and Figure 6. The comparison of these data reveals that the specific growth rate for *Stenotrophomonas maltophilia* KB2 strain was one of the highest. The tested strain showed also great resistance to inhibition of their growth by phenol (high value of substrate inhibition constant), similar to the values obtained for *Pseudomonas putida* ATCC 49451 [25], *Bacillus cereus* [2] and *Alcaligenes faecalis* [15].

Table 1

| D. 4. 1.1.4.1. | Phenol | Haldane model parameters | | $(Y_{XS})_{abs}$ | Culture condition | | Df | | |
|--|---|----------------------------|--|--|---|---------------|-----------|------------|--|
| Bacterial strain | concentration range [g·m ⁻³] | μ_m [h ⁻¹] | $\frac{K_s}{[\mathbf{g} \cdot \mathbf{m}^{-3}]}$ | $\frac{K_i}{[\mathbf{g} \cdot \mathbf{m}^{-3}]}$ | $[\mathbf{g}_{\mathbf{x}} \cdot \mathbf{g}_{\mathbf{s}}^{-1}]$ | Temp. [°C] | рН [-] | Kelerences | |
| Bacillus cereus | 50-600 | 0.153 | 21.33 | 238.0 | 0.102-0.880 | 30 | 7.0 | [2] | |
| Pseudomonas putida MTCC 1194 | 10-1000 | 0.305 | 36.33 | 129.79 | 0.65 | 30 | 7.1 | [4] | |
| Pseudomonas putida DSM 548 | 1-100 | 0.436 | 6.19 | 54.1 | 0.0017 | 26 | 6.8-6.3 | [8] | |
| Alcaligenes faecalis | 0-1800 | 0.15 | 2.22 | 245.37 | _ | Ι | _ | [15] | |
| Pseudomonas sp. cbp 1-3 | 0-1400 | 0.275 | 6.9 | 530.7 | _ | 30 | 7.2 | [17] | |
| Pseudomonas putida ATCC 49451 | 100-500 | 0.9 | 6.93 | 284.3 | _ | 30 | 6.5 | [25] | |
| Pseudomonas putida LY1 | 20-800 | 0.217 | 24.4 | 121.7 | 0.765 (for concentration $50 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$) | 25 | 7.1 | [26] | |
| Pseudomanas putida (Tan1) Staphylococcus ureus (Tan2) | 100-800 | 3.56 | 18.7 | 212.48 | 0.4258 | 35 | 6.0 | [27] | |
| Mixed cultures | 25-1450 | 0.143 | 87.44 | 107.06 | 0.6 | 25 | 6.9 | [28] | |
| Stenotrophomon as maltophilia strain KB2 | 25-500 | 0.9 | 48.97 | 256.12 | 0.65 | 30 | 7.0 | this study | |

Microorganisms, the values of kinetic parameters and culture conditions for phenol biodegradation in different studies

The mean value of the biomass yield coefficient, determined in the experiments, was $(Y_{xs})_{obs} = 0.614$.

The endogenous decay coefficient (k_d) was obtained by monitoring the decay of cell mass in the absence of growth substrate. The semilog plot of biomass concentration vs. time yields a straight line with slope of $(-k_d)$. For *Stenotrophomonas maltophilia* KB2 strain the endogenous decay coefficient evaluated in this way equaled 0.05 h⁻¹.



Fig. 6. Comparison of the specific growth rate of different microbial strain

Conclusions

The experiments showed high activity of the tested microorganisms in the process of phenol biodegradation and relatively low sensitivity to the inhibiting influence of growth substrate at higher concentrations in solution. A large experimental data base made it possible to estimate the constants of kinetic equation, to determine the yield coefficient and the endogenous decay coefficient.

The studies showed the great potential of *Stenotrophomonas maltophilia* KB2 strain to use phenol as a carbon and energy source. Due to such feature, the examined microorganisms may be recommended as biological material in the industrial processes of removing phenol from wastewater.

References

- [1] Krastanov A, Alexieieva Z, Yemendzhiev H. Eng Life Sci. 2013;13:76-87. DOI: 10.1002/elsc.201100227.
- [2] Zhang Y, Lu D, Ju T, Wang L, Lin S, Zhao Y, Wang C, et al. Int J Electochem Sci. 2013;8:504-519.
- [3] Djokic L, Biocanin M, Saljnikov E, Casey E, Vasiljevic B, Nikodinovic-Runic J. Appl Soil Ecol. 2013;7:1-8. DOI: 10.1016/j.apsoil.2013.04.002.
- [4] Kumar A, Kumar S, Kumar S. Biochem Eng J. 2005;22:151-159. DOI: 10.1016/j.bej.2004.09.006.

- [5] Essam T, Amin MA, El Tayeb O, Mattiasson B, Guieysse B. J Hazard Mater. 2010;173:783-788. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.09.006.
- [6] Saravanan P, Pakshirajan K, Saha P. Bioresour Technol. 2007;99:205-209.
- [7] Sridevi V, Chandana Lakshami VVM, Adimadhyam SVN, Medicherla NR. Adv Biosci Biotechnol. 2011;2:175-181. DOI: 10.4236/abb.2011.24028.
- [8] Monteiro AMG, Boaventura RAR, Rodrigues AE. Biochem Eng J. 2000;6:45-49. DOI: 10.1016/S1369-703X(00)00072-3.
- [9] Agarry SE, Solomon BO. Int J Environ Sci Technol. 2008;5: 223-232. DOI: 10.1007/BF03326016.
- [10] Hank D, Saidani N, Namane A, Hellal A. J Eng Sci Technol Rev. 2010;3(1):123-127.
- [11] Arutchelvan V, Kanakasabai V, Elangovan R, Nagarajan S, Muralikrishnan V. J Hazard Mater. 2006;129:216-222. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2005.08.040.
- [12] Feitkenhauer H, Schnicke S, Müller R, Märkl H. J Biotechnol. 2003;103:129-135. DOI: 10.1016/S0168-1656(03)00105-6.
- [13] Khleifat KM. Process Biochem. 2006;41:2010-2016. DOI: 10.1016/j.procbio.2006.04.015.
- [14] Naresh B, Honey P, Vaishali S. I Res J Environ Sci. 2012;1(1)46-49.
- [15] Jiang Y, Wen J, Bai J, Jia X, Hu Z. J Hazard Mater. 2007;147:672-676. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.05.031.
- [16] Aravinhan R, Naveen N, Anand G, Raghava Rao J, Unni Nair B. Appl Ecol Env Res. 2014;12(3):615-625. DOI: 10.15666/aeer/1203_615625.
- [17] Liu J, Jia X, Wen J, Zhou Z. Biochem Eng J. 2012;67:156-166. DOI: 10.1016/j.bej.2012.06.008.
- [18] Hussain A, Dubey SK, Kumar V. Water Resour Industry. 2015;11,81-90. DOI: 10.1016/j.wri.2015.05.002.
- [19] Wojcieszynska D, Gren I, Labuzek S, Respondek M. Biotechnologia. 2007;2(77)181-191.
- [20] Guzik U, Gren I, Wojcieszynska D, Labuzek S. Braz J Microbiol. 2009;40:285-291. DOI: 10.1590/S1517-83822009000200014.
- [21] Wojcieszynska D, Gren I, Hupert-Kocurek K, Guzik U. Acta Biochim Pol. 2011;58(3)421-426.
- [22] Gren I, Wojcieszynska D, Guzik U, Perkosz M, Hupert-Kocurek K. World J Microbiol Biotechnol. 2010;26:289-295. DOI: 10.1007/s11274-009-0172-6.
- [23] Reshma JK., Mathew A. In. J Sci Nat. 2014;5(3) 366-387.
- [24] Singh S, Singh BB, Chandra R. Pol J Microbiol. 2009;58:319-325.
- [25] Wang SJ, Loh KC. Enzyme Microb Technol. 1999;25:177-184. DOI: 10.1016/S0141-0229(99)00060-5.
- [26] Li Y, Li J, Wang C, Wang P. Bioresour Technol. 2010;101:6740-6744.
- [27] Senthilvelan T, Kanagaraj J. Clean Technol Environ. 2014;16,113-126. DOI: 10.1007/s10098-013-0598-2.
- [28] Nuhoglu A, Yalcin B. Process Biochem. 2005;40,1233-1239. DOI: 10.1016/j.procbio.2004.04.003.
- [29] Bajaj M, Gallert C, Winter J. Biochem Eng J. 2009;46:205-209. DOI: 10.1016/j.bej.2009.05.021.

MODELOWANIE TLENOWEJ BIODEGRADACJI FENOLU PRZEZ SZCZEP Stenotrophomonas maltophilia KB2

Instytut Inżynierii Chemicznej, Polska Akademia Nauk, Gliwice

Abstrakt: Przedmiotem badań była kinetyka biodegradacji fenolu przez bakterie *Stenotrophomonas maltophilia* KB2. Szczep ten został wyizolowany z osadu czynnego oczyszczalni ścieków komunalnych w Bytomiu-Miechowicach i jest obecnie przechowywany w kolekcji VTT (Finlandia) pod numerem E-113137. Eksperymenty kinetyczne prowadzono w reaktorze okresowym, zmieniając w kolejnych eksperymentach stężenie fenolu, który był dla testowanego szczepu jedynym źródłem węgla i energii, w zakresie 25-500 g·m⁻³. Testy kinetyczne poprzedzone zostały serią hodowli prowadzonych w zmiennych warunkach środowiskowych ($5 \le pH \ge 8$; $22^{\circ}C \le t \ge 42^{\circ}C$; początkowe stężenie biomasy $22-92 \text{ gdew} \cdot \text{m}^{-3}$) w celu określenia warunków hodowli najkorzystniejszych dla wzrostu stosowanych mikroorganizmów. Były to: pH 7, $t = 30^{\circ}$ C, początkowe stężenie biomasy ~61,3 gdew ·m^{-3} i przy takich wartościach testowanych parametrów przeprowadzono wszystkie eksperymenty kinetyczne. Testy kinetyczne wykazały, że dla początkowych stężeń fenolu w roztworze większych od ~100 g·m⁻³ zaczyna być widoczny inhibitujący wpływ substratu na wzrost mikroorganizmów. Zatem, do opisu kinetyki wzrostu szczepu KB2 na fenolu wybrano model Haldane. Parametry tego równania wyestymowano w oparciu o własną bazę danych eksperymentalnych. Są to: $\mu_m = 0, 9 \text{ h}^{-1}$; $K_s = 48,97 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$, $K_i = 256,12 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$. Opracowane równanie kinetyczne przybliża dane eksperymentalne ze średnim błędem procentowym

543

nieprzekraczającym 5% ($R^2 = 0.95$). Przeprowadzone testy pozwoliły również na wyznaczenie średniej wartości współczynnika wydajności biomasy ((Y_{xx})_{obs} = 0,614), który umożliwia transformację zależności opisującej szybkość wzrostu mikroorganizmów w równanie opisujące szybkość biodegradacji fenolu. Wyznaczony został również współczynnik endogennego zamierania, $k_d = 0.05$ h⁻¹, którego wartość jest niezbędna przy modelowaniu układów kometabolicznych, w których fenol jest substratem wzrostowym. Badania wykazały, że szczep *Stenotrophomonas maltophilia* KB2 jest dobrym materiałem do zastosowań przemysłowych (krótka faza zastoju, duża aktywność biodegradacyjna, optymalna szybkość wzrostu osiągana przy stosunkowo dużych stężeniach fenolu w roztworze).

Słowa kluczowe: fenol, biodegradacja, hodowla okresowa, równanie kinetyczne

Sylwia TARNAWA¹ and Joanna MAKUCHOWSKA-FRYC²

MAINTENANCE OF THE FORMER MUNICIPAL LANDFILL IN POLANICA-ZDROJ

ZAGOSPODAROWANIE TERENÓW BYŁEGO SKŁADOWISKA ODPADÓW KOMUNALNYCH W POLANICY-ZDROJU

Abstract: Municipal landfill in Polanica-Zdroj was founded in 1945 and closed in 2009. It is situated within the city, next to the river Bystrzyca Dusznicka and despite the fact that it is no longer under exploitation, it is still a potential source of pollution of surface waters, especially during floods. The city is developing towards spa and tourism. The immediate vicinity of the object negatively affects its image and endangers safety of residents and patients. The facility doesn't meet current technical requirements, hence needs modernization. Maintenance is carried out to form the landfill top, protect deposited waste against the seepage of rainwater by the usage of bentomat, degassing and drainage, cover its surface with the layer of subsoil and soil, implement sod and bushes on reclamation cover. The concerned area blends into the landscape through irregular plantings of trees, including secondary succession. Conditions of after-care monitoring are also defined.

Keywords: waste, landfill, maintenance, biological reclamation

Introduction

Municipal waste is the most complex and not easy to manage waste stream [1]. Solid waste disposal sites are a danger to the environment both while being processed and after the sites are closed [2-6]. The sites are often located near residential areas.

Act of 27 April, 2001 on Environment protection laws (Dz.U. 2008, no. 28, item 150 with amendments) [7] included the obligation to review ecological waste sites, which helped classifying currently operating waste sites (basing on the technical condition and the ecological impact) in relation to the sites' capabilities as well as functioning rules. Owing to the review, the waste sites can be distinguished into sites that meet the requirements of relevant acts and performance provisions, which can be exploited after 1 January, 2010, approved for exploitation once the modernization and conversion take place, facilities which modernization is irrational due to ecological and economic issues (exploitation is allowed until 31 December, 2009), as well as waste sites that must be closed as soon as possible; the environment around such sites needs protection and the ground needs reconstruction [8].

The aim of this work is to minimize negative impacts of a closed municipal waste disposal site on the environment that are different than hazardous or neutral, in Polanica-Zdroj as well as re-shaping the terrain surface, biological soil extraction and restoring natural terrain functions.

Contribution was presented during ECOpole'16 Conference, Zakopane, 5-8.10.2016

¹ Municipal Department in Polanica-Zdrój, ul. Spacerowa 2, 57-320 Polanica-Zdrój, Poland, phone +48 74 865 17 80, fax +48 74 865 17 77, email: sylwia.tarnawa@mzk-polanica.pl

² Independent Department of Process Engineering, University of Opole, ul. R. Dmowskiego 7-9, 45-365 Opole, Poland, phone +48 77 401 67 15, fax +48 77 401 67 01, email: amak@uni.opole.pl

Waste disposal site terrain characteristics

Placement, morphology and hydrography

The waste disposal site is located within Kotlina Klodzka, near Bystrzyckie and Stolowe mountains. The mountains are covered with monocultural fern forest as well as deciduous forests with a beech domination. The site is in Polanica Zdroj, ul. Polna, in "C" protection zone of the Polanica-Zdroj health resort, however, it does not infringe the areas protected due to an act on the environment protection, including the areas of Natura 2000. The site is located 1 km from Park Zdrojowy, which is the main attraction of the whole city [9]. Height coordinates are 365-375 m [10].

The area, on which the waste has been disposed, is waterlogged, located in the lower and middle catchment area of the Bystrzyca Dusznicka river, surrounded by ditches and surface water races. The area bordering with the site is agricultural and covered with trees and shrubs.

Figure 1 shows the site location in relation to the city centre.



Fig. 1. Municipal waste disposal site in Polanica-Zdroj [9]

The climate in Polanica is typically submontane and wet, the annual average temperature is 7.0°C, while the annual range of temperature is 19.8°C. The winter time lasts for 14 up to 20 weeks, while the summer time lasts for 6 up to 10 weeks. Annual average precipitation is 622 mm [11].

Figures 2-4 show the photographs of the site area before it was rearranged into a waste disposal site.



Fig. 2. The photograph of the leachate of the municipal waste disposal site [10]



Fig. 3. The landfill slope [10]



Fig. 4. The landfill bowl [10]

Geological structure and hydrogeological conditions of the site terrain

There are normal as well as mineral and medicinal water catchments in the site's neighbourhood, however, they belong to a different geological structure. The closest underground water catchment is located approximately 100 m from the site.

The site's substrate consists mainly of quaternary formations settling on chalky sandstones of the residual soil. Deposited waste remained on clay sends with pebble and boulders as well as on clayed sands with a cumulative thickness of 1.5-3.0 m. There is a sand clay pocket on the North-West side, while on the South and East, there is peaty aggregate mud with clay sands in the substrate. There is a sandstone residual soils under the Quaternary deposits.

Free water table is located 0.1 m up to 0.3 deep, on the East and South side of the site, and 0.6 m-1.5 m on the West and South. The aquiferous layer is characterized with a low water permeability, and its permeability coefficient equals 1.348 up to 1.564 m/d. The underground water flow occurs in the Eastern direction. The underground waters flowing under the central part of the site as well as under the Northern fringe of the site are likely to be exposed to leachates [10].

The site's impact on the environment

Once the site had been closed, an examination was carried out regarding leachate waters composition, the underground water level, the underground water composition, the surface water flowrate, the surface water composition as well as biogas composition [12].

Leachate water is characterized with low values of the electrolytic conductivity and total organic carbon (TOC), with an exception of ammonia nitrogen in relation to the concentration that can be observed on the municipal waste disposal sites [13].

The results of underground eater examination showed lack of any direct negative impact of the facility on its quality (1 class underground water quality).

The concentration of heavy metals in the underground water are below detection level.

The concentration of methane in the biogas has been found to be equal to 12.8% up to 16.8%, the biogas flow intensity was 0.1 dm^3/h (reaching the analyser's detection level) [10].

Closed site's management plan

The site's management plan consists of two stages. The first stage is the site's conservation, which includes:

- site bowl formation,
- formation of the sealing and reclamation layer, degassing, drainage system,
- reinstatement of soil.
 The second stage includes site's reclamation:
- barren ground fertilization,
- adopting pioneer vegetation,
- site's integration with the surroundings.

The target site bowl formation is reached by moving the waste within the site's borders without breaching stabilized top parts of the upland, with the slope of 1:3. Forming the sealing and reclamation layer (Fig. 5) allows to secure the landfill mass from rainwater infiltration. The cover creates suitable conditions for the plants' root systems to grow 2 m within the ground.

| | soil-forming layer made of soil and ground waste products, including stones – thickness up to 0.2 [m] |
|----------------------------------|---|
| | subsoil layer thickness of 1.8 [m], formed with compost which does not meet the requirements |
| | sealing cover – bentonite mat with a permeability coefficient < 4.5 x 10 ⁻¹¹ [m/s] |
| лм лм лм лм лм лм лм лм | landfill top parts of the upland formed with concrete waste products as well as with concrete debris from demolitions and renovations – thickness of 0.25 [m] |

Fig. 5. Sealing and reclamation cover construction scheme [14]

The surveying surface of the landfill mass of the closed site was 2.3 ha, while after being managed, it will be equal 2.6 ha. The maximum offset after managing the site will reach 376.5 m [10].

As the biogas emission is low, which is characteristic for the fading methanogenesis, the plan includes also the commission of shallow degassing wells, with the distance of 80 m from one another, made of concrete rings with the internal diameter of 800 mm, located within the waste 1.0 m deep, with the target height of 0.7 m above the surface, filled with aggregate.

The site bowl drainage will be implemented by the natural surface runoff. Rain water in an disorganized way, will flow to the ditch system around the site base.

The reclamation layer is fertilized in the period of 4-6 weeks from the formation, and 2-3 weeks before seeding. Table 1 shows the estimated quantity and type of fertilizers.

Fertilizers used in the biological reclamation [10]

| Fertilizer type | Quantity |
|---|--|
| P ₂ O ₅ - as ammonium phosphate | 150 kg/ha, i.e. 930 kg/ha of commercial fertilizer |
| N - as ammonium nitrate | 100 kg/ha, i.e. 290 kg/ha of commercial fertilizer |
| | 100 kg/ha, i.e. 200 kg/ha of commercial fertilizer |
| K_2O - as 40% potash sait | 30 kg/ha MgSO4 |

Cover seeding is to be implemented around 2-3 weeks after reclamation cover fertilization. Table 2 shows the composition of a cover mix, which should be sown 97.2 kg/ha.

Table 2

Table 1

| The composition | of the sowab | le mix for si | te covering [10] |
|-----------------|--------------|---------------|------------------|
| | | | |

| Туре | The mass content [%] |
|-----------------------------|-------------------------|
| Red fescue | 48 |
| Smooth-stalked meadow-grass | 22 |
| French rye-grass | 19 |
| Brome grasses | 8 |
| Dutch clover | 3 |

Within the range of the slope and top parts of the upland, after at least of one year from covering the surface, permanent and irregular planting of shrubs (juniper, hawthorn) and trees (European white birch, poplar, red oak, beech), which will not later become a part of a forest complex with a Forrest Economy. Independent planting is allowed, with the possibility of accepting the planting succession of the surroundings.

Conservation treatments are taken into account, including among others: sowing supplements, mowing and swath removal, seeding supplement, supplementary fertilization, as well as erosion lacks and cave supplement.

In the years following the site managing, shrubs and grass are fertilized with nitrogenous and potassium fertilizers twice while with phosphoric once a year. The maximum cumulative nitrogen dose equals 20 kg/ha.

Site after-care period monitoring

In order to supervise the reclamation of the waste disposal site, it is necessary to monitor and examine the changes in surface and underground water parameters as well as in slope stability. Table 3 shows the examination schedule.

| No. | Examined parameters | Frequency of measurement | Way of examining the measurement | | | | |
|-----|---------------------------------------|-----------------------------|--|--|--|--|--|
| 1 | Surface water flow capacity | every 6 months | Flow measurement | | | | |
| 2 | Surface water composition | every 6 months | pH value; total organic carbon (OWO); electrolytic conductivity; heavy metals content: Cu, Zn, Cd, Pb, Cr ⁺⁶ Hg; polycyclic aromatic hydrocarbons sum (WWA) | | | | |
| 3 | Underground water level | every 6 months | Underground water table measurement, depth and offset in meters | | | | |
| 4 | Underground water composition | every 6 months | pH value; OWO; electrolytic conductivity; content of Cu, Zn, Cd, Pb, Cr ⁺⁶ , Hg; WWA sum | | | | |
| 5 | Landfill gas emission and composition | every 6 months | Gas flow measurement; contents of CH_4 , CO_2 and O_2 | | | | |
| 6 | Settlement control | every 12 months | Monitoring: landfill site surface settlement (benchmarks); slope stability (geotechnical methods) | | | | |
| 7 | The precipitation | every day | Monitoring basing on the data collected from the Observation Network in Klodzko | | | | |

Site after-care monitoring [8]

Summary and conclusions

The municipal waste neutralization on the waste disposal site in Polanica-Zdroj has been carried out since 1945 until 31 December, 2009. The facility does not meet any current act or regulation requirements, while its modernization and reconstruction conducted according to The Construction Law is unfounded in both ecological and economic sense.

The examination conducted after site's shutdown have not indicated any direct negative impact on the surface and underground water. The biogas flow measurement was minimal (on the detection level), while the methane content characteristic for the fading methanogenesis.

The closed waste disposal site management in Polanica-Zdroj consists of two stages. The first stage includes the reclamation of the waste by site bowl formation with the maximum slope of 1:3, sealing and reclamation layer, degassing with shallow degassing wells, drainage through rain water offtake, streaming down from the landfill surface to the ditch system around the landfill base. All mentioned technical treatments allow to secure the landfill from rain water infiltration deep within the landfill, maximal rain water drainage out of the landfill, preventing from dusting and wind taking away light parts of the landfill, creating a biological barrier for plant root systems and rodents, erosion protection of the landfill surface. The second stage - reclamation - includes barren ground fertilization, covering the reclamation layer, site's integration with the surroundings by irregular planting of trees and shrubs. Its aim is to recover the natural functions of the terrain.

Table 3

The after-care monitoring involves monitoring the level and composition of underground water, flow intensity as well as surface water composition, biogas composition and settling the landfill surface and slope, according to the schedule.

References

- [1] Boer E, Jędrczak A, Kowalski Z, Kulczycka J, Szpadt R. A review of municipal solid waste composition and quantities in Poland. Waste Manage. 2010;30:369-377. DOI: 10.1016/j.wasman.2009.09.018.
- Kulikowska D, Klimiuk E. The effect of landfill age on municipal leachate composition. Bioresour Technol. 2008;99:5981-5985. DOI: 10.1016/j.biortech.2007.10.015.
- [3] Lisk DJ. Environmental effects of landfills. Sci Total Environ. 1991;100(3):415-468. DOI: 10.1016/0048-9697(91)90387-T.
- [4] Melnyk A, Kuklińska K, Wolska L, Namieśnik J. Chemical pollution and toxicity of water samples from stream receiving leachate from controlled municipal solid waste (MSW) landfill. Environ Res. 2014; 135:253-261. DOI: 10.1016/j.envres.2014.09.010.
- [5] Long X-E, Wang J, Huang Y, Yao H. Microbial community structures and metabolic profiles response differently to physiochemical properties between three landfill cover soils. Environ Sci Pollut Res. 2016; 23:15483-15494. DOI: 10.1007/s11356-016-6681-6.
- [6] Oman CB, Junested C. Chemical characterization of landfill leachates-400 parameters and compounds. Waste Manage. 2008;10:1876-1891. DOI: 10.1016/j.wasman.2007.06.018.
- [7] Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. Prawo ochrony środowiska. (Act of 27 April, 2001 on Environment protection laws). DzU 2008, Nr 25, poz. 150 ze zm. http://isap.sejm.gov.pl/ DetailsServlet?id=WDU20080250150.
- [8] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 30 kwietnia 2013 r. w sprawie składowisk odpadów. (Regulation of the Minister of Environment of 30 April 2013 on landfills). DzU 2013, poz. 523, z dnia 17 maja 2013 r. http://isap.sejm.gov.pl/DetailsServlet?id=WDU20130000523+2013%2405%2417&min=1.
- [9] http://www.zumi.pl/Polanica-zdr%C3%B3j,namapie.html (2016-09-20).
- [10] Tarnawa S. Projekt rekultywacji składowiska odpadów komunalnych (innych niż niebezpieczne i obojętne) w Polanicy-Zdroju. Praca inżynierska (Remediation project of municpal waste landfill other than dangerous and neutral in Polanica-Zdroj). Opole: Uniwersytet Opolski; 2016.
- [11] http://www.polanica.pl/strona-56-polozenie_klimat_fauna_i_flora_czyli.html.
- [12] Długosz J. Characteristics of the composition and quantity of leachate from municipal landfills a review. Archives of Waste Management and Environmental Protection. 2012;14(4):19-30.
- [13] Szymańska-Pulikowska A. Ocena właściwości wód odciekowych z krajowych składowisk odpadów komunalnych (Assessment of leachate waters property from national landfill sites). Infrastruktura i Ekologia Terenów Wiejskich 2010; 8:141-150.
- [14] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 11 maja 2015 r. w sprawie odzysku odpadów poza instalacjami i urządzeniami. (Regulation of the Minister of Environment dated 11 May 2015 in the recovery of waste outside of installations and equipment). DzU 2015, poz. 796 z dnia 12 czerwca 2015 r. http://isap.sejm.gov.pl/DetailsServlet?id=WDU20150000796.

ZAGOSPODAROWANIE TERENÓW BYŁEGO SKŁADOWISKA ODPADÓW KOMUNALNYCH W POLANICY-ZDROJU

¹ Miejski Zakład Komunalny w Polanicy-Zdroju
² Samodzielna Katedra Inżynierii Procesowej, Uniwersytet Opolski

Abstrakt: Składowisko odpadów w Polanicy-Zdroju założono w 1945 roku, a zamknięto w 2009 roku. Zlokalizowane zostało w obrębie miasta, obok rzeki Bystrzycy Dusznickiej i, pomimo tego że nie funkcjonuje, stanowi potencjalne źródło zanieczyszczenia wód powierzchniowych, zwłaszcza w okresie powodzi. Miasto rozwija się w kierunku uzdrowiskowo-turystycznym. Bezpośrednie sąsiedztwo obiektu negatywnie wpływa na jego wizerunek, zagraża bezpieczeństwu mieszkańców i kuracjuszy. Obiekt nie spełnia aktualnych wymogów technicznych, wymaga modernizacji. Konserwację prowadzi się w kierunku uformowania wierzchowiny składowiska, zabezpieczenia zdeponowanych odpadów przed penetracją wód opadowych poprzez zastosowanie

bentomaty, odgazowanie i odwodnienie, pokrycia jego powierzchni warstwą podglebia oraz gleby, zadarnienia i zakrzewienia pokrywy rekultywacyjnej. Rozpatrywany obszar wkomponowuje się w krajobraz poprzez nieregularne nasadzenia drzew z uwzględnieniem sukcesji wtórnej. Określono warunki prowadzenia monitoringu poeksploatacyjnego.

Słowa kluczowe: odpady, składowisko, konserwacja, rekultywacja biologiczna

Tõnu TÕNUTARE¹, Meit JÜRGENS¹, Lech SZAJDAK², Liina SOOBIK³ Kadri KREBSTEIN¹, Tanel KAART¹ and Raimo KÕLLI¹

ABOUT TESTING AND REGULATION OF ARABLE SOILS' PHOSPHORUS STATUS

BADANIA REGULARNOŚCI WYSTĘPOWANIA FOSFORU W GLEBACH UPRAWNYCH

Abstract: A high content of phosphorus (P) in the soil cover of agricultural landscape may cause (in connection with P leaching and emission) a high risk of P outflow from agro-ecosystems and its inflow into the water of rivers, lakes and sea. P concentration, which controls the primary productivity in agro-ecosystems, is at the same time the key factor of eutrophication of water bodies. The continual testing of P content in soil enables to recommend the optimal doses of fertilizer application and therefore enables to minimize the pollution risk to both: agro-ecosystems (by excessive P content) and water bodies (by avoiding their eutrophication). The aim of this work was to compare the results of soil plant available P analysis by ammonium acetate-lactate (AL), and calcium acetate-lactate (CAL), and Mehlich3 (M3) methods and distribution of soils into different soil P status classes. The distribution into classes is affected by the physical parameters of soil. This analysis shows that distribution into classes depends on the soil P content and also on the method of determination.

Keywords: arable soil, available P, fertilizer requirement, soil testing, P status of soil

Introduction

Phosphorus is one of the most important plant nutrient elements in the environment [1]. Agricultural soils are analysed for P mainly for estimating their fertilizer requirement for plant growing. Only a small part of phosphorus presented in soil is in the plant available form. Plants are able to assimilate P from environment only in the form of orthophosphate ions (HPO₄⁻ and HPO₄²⁻ form [1, 2].

There are a lot of analytical methods developed for the determination of plant available P in soils. The widely used soil P analysis methods in the Baltic Sea region are (DL, AL and CAL) which are quite similar by chemical behaviour of extracting solution. Since 2004, M3 is accredited as the official method for the determination of plant available P in soils, superseding the previously used AL and double lactate (DL) methods in Estonia. The chemical composition and reaction mechanism with soil components are greatly different in M3 and lactate methods [3, 4]. The problem is that different methods divide soils differently according to their P content levels and to their fertilizer requirement classifications. This makes comparison of limits and categories difficult. Therefore, the recommended amounts of P fertilizers for fertilization depend not only on the soil initial P content but, to a large extent, on the methodology of analysis used. As a result of incorrect

¹ Department of Soil Sciences and Agrochemistry, Estonian University of Life Sciences, Kreutzwaldi str. 1, Tartu 51014, Estonia, phone +37 27 313 536, email: tonu.tonutare@gmail.com

² Institute for Agricultural and Forest Environment, Polish Academy of Sciences, ul. Bukowska 19, 60-809 Poznan, Poland, phone +48 61 847 56 03, email: lech.szajdak@isrl.poznan.pl

³ Department of English Studies, College of Foreign Languages and Cultures, University of Tartu, Lossi str 3, 51003 Tartu, Estonia, email: liina.soobik@ut.ee

Contribution was presented during ECOpole'16 Conference, Zakopane, 5-8.10.2016

recommendations the risk occurs that not optimal amounts of phosphorus fertilizer are used for the plant production. This can lead to a low yield or to environmental pollution due to leaching of excess phosphorus from soil.

Baltic Sea is one of the most polluted seas in the world and pollutants which lead to its eutrophication are nitrogen and phosphorus [5, 6]. Several works [5-7] indicate agriculture as one of the major sources of P leached into water bodies. The reason of the leached P from the agricultural soil may be related to incorrect recommendations for fertilization.

The aim of this study was to compare the plant available soil P content values determined with M3, AL and CAL methods, study their correlation with other soil properties and also compare how the analysed soils are distributed to M3, AL and CAL fertilizer requirement groups according to the P content.

Materials and methods

In all, 140 soil samples were taken from the agriculturally used areas' topsoil (0-25 cm) for testing the plant available P determination methods in Estonia in summer 2011. The characterization of the used sample set is given in Table 1. Soil texture is determined with the pipette method [8]. Classified according to Soil Survey Manual [9] the texture of the majority of samples was sandy loam (102 samples) and loam (28). Three soil samples were classified as loamy sand and seven soils as silt loam.

Table 1

| | 1 2 | · · · · · · · · · · · · · · · · · · · | | | | |
|---------------------------------|--------|---------------------------------------|-------|---------|--|--|
| Characteristics | Mean | SD^1 | Min. | Max | | |
| pHKC1 | 5.7 | 0.68 | 4.1 | 7.2 | | |
| Corg. [%] | 1.9 | 1.12 | 0.7 | 7.4 | | |
| Sand [%] | 58.6 | 9.31 | 31.7 | 81.3 | | |
| Clay [%] | 9.6 | 3.83 | 3.6 | 21.2 | | |
| Silt [%] | 31.8 | 7.98 | 15.1 | 59.6 | | |
| Ca by AL [mg kg ⁻¹] | 4064 | 12395 | 385 | 103821 | | |
| K by AL [mg kg ⁻¹] | 187.5 | 122.5 | 47.5 | 766.7 | | |
| Ca by M3 [mg kg ⁻¹] | 2258.9 | 2488.3 | 441.8 | 14730.2 | | |
| K by M3 [mg kg ⁻¹] | 208.3 | 118.6 | 69.8 | 770.7 | | |

The chemical and physical characteristics of the used soil samples set (n = 140)

¹SD - standard deviation

Three methods were used for the determination of plant available P content in the soil: ammonium acetate-lactate (AL), calcium acetate lactate (CAL) and Mehlich 3 (M3). The used methods differ in a chemical composition and pH of extraction solutions, extraction time and the used instrumental method (Table 2).

For the estimation of soils P fertility status the Estonian classifications for M3 and AL methods and German classification for CAL method were used (Table 3). In 2014 the limits for P fertility status classes were changed and therefore the content limits for soils with a high and a very high P content were decreased, and for a very low class the limit of P content was increased in Estonia (Table 3). Two separate distributions into classes were used in this work. One according to Table 3 to five classes and the second to three classes: low (A+B), medium C and high (D+E) class.

| Method | Extraction solution | Main cation of extraction solution | Soil:solution ratio | Time of extraction [min] | Instrumental method. wavelength [nm] | Ref. |
|--------|--|------------------------------------|------------------------|--------------------------------|---|------|
| М3 | 0.2 [M] CH ₃ COOH, 0.25 [M] NH ₄ NO ₃ , 0.015 [M] NH ₄ F, 0.013 [M] HNO ₃ , 0.001[M] EDTA | NH4 ⁺ ; pH 2.5 | 1:10 | 10 | MP-AES ¹ , 213.618 | [10] |
| CAL | 0.3 [M] CH ₃ COOH, 0.05 [M] Ca(C ₃ H ₅ O ₃), 0.05 [M] Ca(CH ₃ COO) ₂ | Ca ²⁺ ; pH 4.1 | 1:20 | 120 | UV-VIS ² , 882 | [11] |
| AL | 0.1 [M] NH4(C3H5O3), 0.4 [M] CH3COOH | NH4 ⁺ ; pH 3.75 | 1:20 | 240 | MP-AES, 213.618 | [12] |

Characterization of the methods used for determination of the soil plant available P content

¹ MP-AES - Microwave induced plasma atomic emission spectroscopy

² UV-VIS - Molecular spectroscopy

Table 3

| Classification of | f agricultura | l soils accore | ling to the | P content | into the F | status cl | asses |
|-------------------|---------------|----------------|-------------|-----------|------------|-----------|-------|
|-------------------|---------------|----------------|-------------|-----------|------------|-----------|-------|

| Mothod | Very low | Low | Medium | High | Very high | Country | Dof |
|------------------|----------|-------|--------------------------|--------|-----------|---------|------|
| Method | Α | В | С | D | Е | of use | Kei. |
| | | | P [mg kg ⁻¹] | | | | |
| M3 ¹ | < 20 | 20-45 | 46-90 | 91-145 | > 145 | Estonia | [13] |
| M3 ² | < 15 | 15-40 | 41-95 | 96-205 | > 206 | Estonia | [14] |
| AL | < 20 | 20-40 | 41-80 | 81-120 | > 120 | Estonia | [15] |
| CAL ³ | < 24 | 25-48 | 49-72 | 73-104 | > 105 | Germany | [16] |

¹ classifications used from 2014

 2 classification used from 2004 to 2014 for sandy loam soils with < 2% humus content

³ classification used in Sachsen-Anhalt region

Descriptive statistics was used and principal component analysis (PCA) was performed for the evaluation of factors which affect the results of the plant available phosphorus analysis, also for discovering the common patterns in soils' chemical and physical properties and plant available P content that was determined with three methods.

Results and discussion

Due to significant differences between the chemical compositions of the used extraction reagents, the mean soils' phosphorus content differs more than two times (Table 3). The highest phosphorus content in the investigated soils was obtained by extraction with M3 extractant and the lowest content by CAL method (Table 4). The mean content of available P in the sample set decreased in the order P-M3 > P-AL > P-CAL. Neyrod and Lischer [17] and Schick et al [18] reported the other order of extraction ability: P-AL > P-M3 > P-CAL. The reason for differences in the order of extraction ability between M3 and AL methods may result from the time of extraction. The extraction time of M3 method is very short for the stabilization of equilibrium between P species in the solution and

Table 2

a solid phase. By the modified M3 method (used in Estonia) the extraction lasts ten minutes, whereas in the initial protocol the time of extraction was five minutes.

Table 4

| Plant available phosphorus content in soil samples by AL, CAL and M3 method | ods |
|---|-----|
|---|-----|

| Mathad | Content of plant available [mg kg ⁻¹] | | | | | | |
|--------|---|-------|------|-----------------|--|--|--|
| Method | Mean | Max | Min. | SE ¹ | | | |
| M3 | 169.5 | 482.6 | 10.5 | 8.64 | | | |
| CAL | 67.5 | 346.5 | 7.9 | 4.44 | | | |
| AL | 83.2 | 383.2 | 9.0 | 5.65 | | | |

¹SE - Standard error

According to the M3 method most of the soil samples (78%), used in the research, belong to the high (D) and very high (E) P content classes. Using AL and CAL methods there are only 31% and 39% of soils respectively that belong to the D and E content's class. The similar opposite difference appeared when comparing distribution into low (B) and very low (A) classes. By CAL method the part of low P content soil is ten times higher than by M3 method - 50%. Such big differences in the distribution into classes may result as from the determination methods but as well from the different physical and chemical properties of soils (Table 1).



Fig. 1. Distribution of the soils by plant available P content into five status classes (n = 140)

The pH and chemical content of extraction solutions are important factors which affect the results of the extracted amount of P [3]. Depending on the chemical composition of the extraction reagent the main mechanisms of dissolution of P from the soil are different. During the extraction by AL and CAL methods the dissolution of P takes place mainly by anion exchange and acid dissolution processes. As a result of acidity of M3 extractant (pH = 2.5), the acid dissolution is the essential mechanism of P dissolution. Due to EDTA in the composition of solution, the second main mechanism in the extraction process is cation complexation. This causes the dissolution of P from different pools and in different amounts. Therefore, the distribution between low and high P classes is not similar to M3 - AL and M3-CAL methods.

According to several researches [4, 17] the pH of the soil is one of the prevailing parameters which affects the availability of phosphorus from the soil. Therefore, the soils used in the research were divided by their pH value into two subsets: a) moderately and strongly acid or non-saturated soils with $pH_{KCl} \le 5.5$ and b) lightly acid or neutral soils with $pH_{KCl} \ge 5.6$. In subset A of more acid soils the majority of soils (81%) belongs into high P content (E and D) groups by M3 and only 1% belong to A and B classes (Fig. 2). Contrary to M3 method and according to AL and CAL methods, the largest are low P content classes - 46 and 69%, respectively.



Fig. 2. Distribution of the majority of the acid soils ($pH_{KCI} \le 5.6$) by plant available P content into five status classes (n = 73)

According to M3 method there are noticeable changes in a group of soils with pH above 5.6 compared to the acid soils (pH \leq 5.6) only in A and B classes. Their percentage has grown ten times - to 10% (Fig. 3). By contrast to AL and CAL methods, the percentage of soils with a low P content (classes A + B) decreased to 14 and 29% respectively.

Comparing the distribution into three classes reveals unexpectedly that 28% of the soils are classified as high P content soils by M3 method and as low content soils by CAL method (Fig. 1). For the acid soils, the percentage of soils belonging into two extreme opposite classes simultaneously is 50% for M3 and CAL, and 27% for M3 and AL methods

(Fig. 2). For the soils with pH above 5.5 only 6% of the soils participate simultaneously in two opposite classes (Fig. 3). This situation is acceptable neither for agricultural producers nor for the environment. According to such classifications plant growers get untrue suggestions for fertilization and cannot manage sustainably. In addition, there is a possibility of over fertilization with a risk of pollution to the environment and eutrophication of surface water bodies.



Fig. 3. Distribution of the soils with $pH_{KCl} > 5.6$ by plant available P content into five status classes (n = 67)



Fig. 4. PCA of soil's chemical and physical properties and plant available P content in soil determined with three methods

For the explanation of factors which affect the determined content of plant available P, the PCA analysis was performed (Fig. 4). According to the statistical analysis the results of AL and CAL were more related with the soils' chemical properties indicating that if the soil pH and Ca content were higher, there were also higher P contents determined with AL and CAL. The P content determined with M3 was almost independent of soils' chemical properties. The soils' physical properties were only slightly related with P content determined with M3, while the P content was higher in case of more sandy soils.

Conclusions

According to the PCA the soils' chemical and physical properties affect the results of P analysis similarly despite the different dissolution mechanism. The differences between the AL and CAL methods are very small. By classifying soils according to the results of P analysis, done by M3 and AL or CAL methods, it is possible that the same soils belong to the opposite groups.

The situation where the officially used methods for the estimation of P content give opposite results is unacceptable. Additional researches are necessary to achieve the adequate distribution of soils into P fertility status classes according to phosphorus content of the soil.

Acknowledgements

The soil samples were taken and partly analyzed with the support of project: Baltic Forum for Innovative Technologies for Sustainable Manure Management - Baltic MANURE.

We are thankful to the colleagues from the Department of Soil Science and Agrochemistry of the Estonian University of Life Sciences for their support.

References

- [1] Shen J, Yuan L, Zhang J, Li H, Bai Z, Chen X, et al. Phosphorus dynamics: From soil to plant. Plant Physiology. 2011;156:997-1005. DOI: 10.1104/pp.111.175232.
- [2] Dodd RJ, Sharpley AN. Recognizing the role of soil phosphorus in soil fertility and water quality. Res Con Rec. 2015;105:282-293. DOI: 10.1016/j.resconrec.2015.10.001.
- [3] Jordan-Meille L, Rubæk GH, Ehlert PAI, Genot V, Hofman G, Goulding K, et al. An overview of fertilizer-P recommendations in Europe: soil testing, calibration and fertilizer recommendations. Soil Use Manage. 2012;28:419-435. DOI: 10.1111/j.1475-2743.2012.00453.x.
- [4] Wuenscher R, Unterfrauner H, Peticzka R, Zehetner F. A comparison of 14 soil phosphorus extraction methods applied to 5+0 agricultural soils from Central Europe. Plant Soil Env. 2015;61(2):86-96. DOI: 10.17221/932/2014-PSE.
- [5] Knuuttila S, Svendsen LM, Staaf H, Kotilainen P, Boutrup S, Pyhälä M, et al. The Fifth Baltic Sea Pollution Load Compilation (PLC-5). Baltic Sea Environ. Proc. No. 128. HELCOM; 2011. http://www.helcom.fi/lists/publications/bsep128.pdf.
- [6] Svendsen LM, Staaf H, Gustafsson B, Pyhälä M, Kotilainen P, Bartnicki J, et al. Review of the Fifth Baltic Sea Pollution. Load Compilation for the 2013 HELCOM Ministerial Meeting. Baltic Sea Environ Proc. No. 141. HELCOM; 2013. http://www.helcom.fi/Lists/Publications/BSEP141.pdf.
- [7] Wulff F, Savchuk OP, Solokov A, Humborg C, Mörth CM. Management options and the effects on a marine ecosystem: Assessing the future of the Baltic Sea. Ambio. 2007;36:243-249.
- [8] Soil Survey Laboratory Methods Manual. (Soil Survey Laboratory Investigations Report No. 42). Version 5.0. USDA (U.S. Department of Agriculture); 2014. https://www.nrcs.usda.gov/wps/portal/nrcs/detail /soils/ref/?cid=nrcs142p2_054247.

- [9] Soil Survey Manual. Handbook No. 18. Soil Survey Division Staff, USDA (U.S. Department of Agriculture); 1993. https://www.nrcs.usda.gov/wps/portal/nrcs/detail/soils/ref/?cid=nrcs142p2_054261.
- [10] Mehlich A. Mehlich 3 soil extractant: A modification of the Mehlich 2 extractant. Commun Soil Sci Plant Anal. 1984;15:1409-1416.
- [11] Schüller H. Die CAL-Methode. Eine neue Methode zur Bestimmung des pflanzenverfügbaren Phosphates in Böden. Z. Pflanzenernähr. Bodenkd. 1969;123:48-63.
- [12] Egnér H. Neue Beiträge zur chemischen Bodenuntersuchung unter besonderer Berücksichtigung der Laktatmethode. - Landwirtschaftliche Forschung. 1954;SH6:28-32.
- [13] Kanger J, Kevvai J, Kevvai T, Kärblane H, Astover A, Ilumäe E, et al. Väetamise ABC (ABC of fertilization). Saku: Põllumajandusuuringute Keskus (PMK); 2014.
- [14] Shwiekh R, Schick J, Kratz S, Rückamp D, Schnug E. Comparative investigation and inter-calibration of different soil P tests. J. Kult.pflanzen. 2015; 67(2):61-72. DOI: 10.5073/JFK.2015.02.02.
- [15] Nurmekivi H, Raukas JR, Leedu E, Kuldkepp P, Toomsoo A, Kaasik A, et al. Põllukultuuride väetamine (Fertilization of Crops). Saku: Põllumajandusministeerium; 2002.
- [16] Wulffen UV, Roschke M, Kape HE. Richtwerte f
 ür die Untersuchung und Beratung sowie zur fachlichen Umsetzung der D
 üngeverordnung (D
 üV). Sachsen-Anhalt: Landesanstalt f
 ür Landwirtschaft, Forsten und Gartenbau. 2008.
- [17] Neyroud JA, Lischer P. Do diferent methods used to estimate soil phosphorus availability across Europe give comparable results? J. Plant Nutr. Soil Sci. 2003;166:422-431. DOI: 10.102/jpln.200321152.
- [18] Schick J, Kratz S, Rückamp D, Shwiekh R, Haneklaus S, Schnug E. Comparison and Inter-Calibration of Different Soil P Tests Used in the Baltic Sea Countries. Knowledge Report. Baltic Forum for Innovative Technologies for Sustainable Manure Management. 2013. http://www.balticmanure.eu/download/ Reports/method_calibration_final_web.pdf.

BADANIA REGULARNOŚCI WYSTĘPOWANIA FOSFORU W GLEBACH UPRAWNYCH

Abstrakt: Wysoka zawartość fosforu (P) w glebie krajobrazu rolniczego może stanowić przyczynę (w połączeniu z wymywaniem oraz emisją) wysokiego zagrożenia P w wodach rzek, jezior i mórz, a pochodzącego z ekosystemów rolniczych. Zawartość P kontrolująca produkcję pierwotną agroekosystemów stanowi czynnik eutrofizacji zbiorników wodnych. Ciągła kontrola zawartości P w glebie pozwala rekomendować stosowanie optymalnych dawek nawozów, a tym samym zminimalizować ryzyko zanieczyszczeń zarówno agroekosystemów (o podwyższonej zawartości P) i zbiorników wodnych (poprzez unikanie ich eutrofizacji). Celem pracy było porównanie zawartości w glebie P dostępnego dla roślin oznaczonych trzema metodami analitycznymi: octanowo-mleczanową (AL), wapniowo octanowo-mleczanową (CAL) i Mehlicha (M3) i sklasyfikowania gleb pod kątem zawartości P. Wykazano, że rozmieszczenie P w poszczególnych glebach wpływa na ich właściwości fizyczne. Stwierdzono zależność zawartości P od klasy gleby oraz metody oznaczenia P.

Słowa kluczowe: gleba rolnicza, wymagania nawozowe, badania glebowe, status P gleb

Regina WARDZYŃSKA¹ and Beata ZAŁĘSKA-CHRÓST¹

EXCESS AND DEFICIENCY OF COAGULANT IN THE COAGULATION PROCESS - COMPUTER SIMULATION

NADMIAR I NIEDOMIAR KOAGULANTU W PROCESIE KOAGULACJI - SYMULACJA KOMPUTEROWA

Abstract: Coagulation is an important process used in water and sewage treatment. Because of its complexity and many factors affecting its speed and efficiency, there is a need for continuous research of a fundamental as well as a utilitarian nature. The kinetics of the coagulation process is still not fully investigated or explained. This is due to the limitations of laboratory experiments, in contrast to computer simulation, which offers practically unlimited experimental possibilities. This paper presents the results of research carried out using a computer program simulating the coagulation of a suspension containing spherical particles of sol and spherical particles of coagulant. The effect of excess and deficiency of coagulant on the formation time of the first flock was identified. The influence of parameters such as the concentration of sol, size of coagulant particles, and the initial velocity of sol and coagulant was analysed. The study revealed that both deficiency and excess of the used coagulant decreased the rate of the coagulation process. It was also found that an increase in the simulated initial velocity of the sol (mixing), as well as the increase in the particle diameter and concentration of the sol increased the speed of sol destabilisation.

Keywords: coagulation, sol, computer simulation

Introduction

Solid pollutants in water and wastewater are usually colloidal and determine turbidity and colour intensity. Coagulation is one of the most effective methods of removing this type of pollution. This process is widely used in the treatment of water and wastewater. However, due to its complexity it continues to be investigated by many scientists [1-4].

Coagulation is a complex physico-chemical process, and its course and efficiency depend on many factors, such as the type and charge of pollutants, pH value, temperature, type and dose of coagulant, reaction time, mixing speed, etc. The range of optimal process conditions is often narrow, *e.g.* with respect to temperature, pH, and coagulant dose, so treatment plants should aim at increasing the range of parameters at which optimal results can be achieved [5]. Computer simulation can help identify correlations between factors affecting coagulation, as it offers practically unlimited experimental possibilities [6-8].

This paper presents the results of research carried out on coagulation and flocculation using a computer program simulating a system containing spherical particles of suspension and spherical particles of coagulant. The effect of excess and deficiency of coagulant on the rate of formation of the first flock was identified. The influence of parameters such as the concentration of the sol, size of coagulant particles, and the initial velocity of coagulant and sol was analysed.

¹ Department of Chemistry, Faculty of Environmental Management and Agriculture, University of Warmia and Mazury, pl. Łódzki 4, 10-957 Olsztyn, Poland, phone +48 89 523 37 38, fax +48 89 532 48 01, email: hannawar@uwm.edu.pl

Contribution was presented during ECOpole'16 Conference, Zakopane, 5-8.10.2016

Materials and methods

The study employed the ZB2 model simulating the process of aggregation, coagulation and sedimentation of spherical sol particles induced by spherical particles of coagulant. The correct operation of this software was proven in previous studies [9, 10]. The ZB2 program is a stochastic-dynamic model. Its operation is based on random variables and the state of the experimental system changes over the simulation time. The core of the program is a module solving the equation of motion for a certain number of points of matter in a closed vessel. The program simulates the process of rapid, perikinetic coagulation wherein each collision of a coagulant particle with a sol particle leads to a stable bond, and particles of the same type do not bind to each other. The coagulation threshold identified as (E)indicates the number of sol particles required to initiate sedimentation; it was determined in such a way that for one particle of the coagulant there is a predefined number of sol particles. The initial values describing the position of particles are generated randomly according to a homogeneous distribution inside the tank. The direction of particle motion and their initial position are selected randomly according to RANDOM instructions. The angle of particle reflection from the wall of the vessel is always equal to the angle of incidence. To simulate the friction between solid particles and liquid, the speed of the flock in the direction of the surface is reduced by 0.1% per shift unit. The sedimentation rate increases with the increase in the number of sol particles in a clump.

In the simulation studies, the following input data were assumed:

- N_C number of coagulant particles; $N_C = 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180, 200$
- N_S number of sol particles; in the studies $N_S = 800, 1000$
- V_C initial velocity of coagulant particle; $V_C = 50, 100, 200, 300$
- V_S initial velocity of sol particle; $V_S = 50, 100, 200, 300$
- *E* coagulation threshold; E = 10 = const.
- *F* settling coefficient; F = 0.2 = const.
- r_C coagulant radius; $r_C = 1, 2, 5,$
- r_S sol particle radius; $r_S = 1 = \text{const.}$

 m_C/m_S - ratio of the coagulant particle mass to the sol particle mass; $m_C/m_S = 1 = \text{const.}$

All measurements of time (*t*) were taken in seven replicates. Maximum and minimum values were rejected, and the arithmetic mean was calculated for the remaining five values. Values of standard deviation were presented in relevant plots.

Results and discussion

Coagulant dose is an important factor influencing the coagulation process. Excess of coagulant (above a certain optimal dose) is undesirable not only for economic reasons, but it also creates a secondary contamination in the reaction system, which in some cases may pose a greater threat than the substances being removed. For example, aluminium is a typical contaminant used in aluminum-based coagulants, and it remains in the reaction system due to the hydrolysis of the dosed substances. Its content in water during coagulation can significantly exceed acceptable limits.



Fig. 1. Effects of deficiency and excess of coagulant on the rate of formation and sedimentation of the first flock

Figure 1 presents the effects of deficiency and excess of coagulant on the time needed for the formation and sedimentation of the first flock, assuming the constant initial velocity of sol and coagulant particles $V_S = V_C = 50 = \text{const}$, and a constant number of sol particles $N_S = 800$. The shortest time for the formation of the first flock was found for the coagulant dose calculated stoichiometrically, *i.e.* at the predefined coagulation threshold (E = 10) completely removing particles from the system ($N_C = 100\%$). A significant deficiency of coagulant (20% of the optimal coagulant dose) prolonged the time necessary for the formation of the first flock by 13% compared to the shortest time. As indicated in the figure, both deficiency and excess did not significantly affect the formation of the first flock. It may be expected that a significant excess of coagulant should significantly reduce the time necessary for the formation of the first flock, but the contrary effect was observed, and this time was slightly longer. The excess of coagulant with respect to the assumed coagulation threshold resulted in the dominance of particles with a different charge, and the formation of a new colloidal system under such conditions.



Fig. 2. Effects of deficiency and excess of coagulant of different particle sizes on the rate of formation of the first flock

Another important factor affecting the coagulation process is the type of coagulant. Figure 2 shows the effect of excess and deficiency of coagulant on the time needed for the formation and sedimentation of the first flock at different radii of coagulant particles, *i.e.* 2-, 5- and 10-fold greater than the radius of the sol particle ($r_s = 1$). The increase in the size of coagulant particles significantly reduced the time required to form the first flock.

When coagulant with a radius 10-fold greater than the radius of the sol was used, on average 40% less time was needed to form the first flock compared to the coagulant with a 5-fold smaller diameter. With a 10-fold difference between the radius of the sol particle and coagulant particle, the excess or deficiency of coagulant had no significant effect on the time required for the formation of the first flock. A stronger effect of excess and deficiency of coagulant on the coagulation process was observed for coagulant particles with smaller radii (2- and 5-fold larger than the sol particle radius), and a significant deficiency or excess of coagulant prolonged the time required for the formation and sedimentation of the first flock.

Other important factors influencing coagulation speed are temperature and mixing, which is aimed at the equal distribution of coagulant in the whole volume of water, and ensures the proper course of flocculation.

Figure 3 presents the effect of deficiency and excess of coagulant on the coagulation process. In this case sol particles have a constant initial velocity of $V_s = 50$, and the initial velocity of coagulant particles is equal to the initial velocity of the sol, or 2-, 4-, or 6-fold higher velocity than the initial velocity of the sol. The presented process simulates preheating or mixing of coagulant before adding it to the sol solution. The figure shows that preheating the coagulant (mixing) has no significant effect on the time required for the formation of the first flock. For the optimal dose of coagulant a 6-fold increase in the initial velocity of coagulant was associated with only a 28% reduction of the time required for the formation of the first flock. The excess of coagulant, regardless of the initial velocity, did not increase the coagulation rate.



Fig. 3. Effects of deficiency and excess of coagulant of different initial velocity on the rate of formation of the first flock

Figure 4 shows the effects of excess and deficiency of coagulant under simulated conditions where the sol solution was preheated (mixed) before adding coagulant; sol particles had an initial velocity 2-, 4-, or 6-fold greater than the initial velocity of coagulant, *i.e.* $V_C = 50 = \text{const.}$ Figure 5 presents the effects of deficiency and excess of coagulant on the simulated coagulation where coagulant and sol particles had the same initial velocity. Figures indicate that the coagulant dose can be significantly reduced by increasing the initial velocity of sol to achieve the desired coagulation rate. The coagulation rate increased with the increase of the initial velocity of either sol particles alone (Fig. 4) or sol and

coagulant particles (Fig. 5). For the optimal dose of coagulant a 6-fold increase in the initial velocity of sol and coagulant reduced the time required for the formation of the first flock by 64%. At 4- and 6-fold increases of initial velocity the deficiency or excess of coagulant had no significant effect on the formation time of the first flock.



Fig. 4. Effects of deficiency and excess of coagulant with the constant initial velocity of coagulant particles and increasing initial velocity of sol on the formation time of the first flock



Fig. 5. Effects of deficiency and excess of coagulant with the increasing initial velocity of coagulant and sol particles on the formation time of the first flock

Summary and conclusions

Coagulant dose is an important factor affecting coagulation, and both its deficiency and excess may have a negative impact on coagulation. In the presented simulation model coagulation was achieved through the interaction of two colloidal systems, sol and coagulant. Both deficiency and excess of coagulant reduced the coagulation rate. Equal or close to equal absolute values of two opposite charges of both sols are necessary for coagulation. If one of the sols is present in excess or is deficient, then coagulation may be partial or fail completely. Colloids with opposite charges adsorb each other, and the charge that has not been neutralised remains on a newly formed particle. If coagulation occurs in two interacting colloidal systems, then the excess of coagulant above the predefined coagulation threshold causes the dominance of particles with the opposite charge and a new colloidal system is formed.

The type of coagulant in the simulated system and increase in the size of coagulant particles increased the coagulation rate. The effect of excess and deficiency of coagulant on the coagulation process was much weaker for coagulant particles with a longer radius (10-fold greater than the sol particle radius) than for coagulants with shorter radii (2- and 5-fold greater than the sol radius), where a significant deficiency or excess of coagulant prolonged the time required for the formation of the first flock.

Coagulation conditions, preheating or mixing of the coagulant before adding it to the sol solution had no significant impact on the coagulation rate. However, preheating and mixing of the sol before adding coagulant had a significant impact on the formation of the first flock and coagulation rate. For sol particles with a higher initial velocity the deficiency or excess of coagulant has no significant effect on coagulation rate. A coagulant dose can be considerably reduced by increasing the initial velocity of sol, and the desired coagulation rate is still achieved.

References

- [1] Teh CY, Wu TY, Juan JC. Ecol Eng. 2014;71:509-519. DOI: 10.1016/J.ecoleng2014.07.005.
- Niu X, Li X, Zhao J, Ren Y, Yang Y. J Environ Sci. 2011;23:749-756. [2] DOI 10.1016/S1001-0742(10)60537-2.
- Shak KPY, Wu TY. Chem Eng J. 2014;256:293-305. DOI: 10.1016/j.cej2014.06.093. [3]
- [4] Shi J, Zhang Y, Zou K, Xiao F. J Environ Sci. 2014;23:749-756. DOI: 10.1016/S1001-0742(10)60471-8.
- [5] [6] Sahu OP, Chaudhari PK. J Appl Sci Environ Manage. 2013;17:241-257. DOI: 10.4314/jasem.v/17i2.8.
- Zheng H, Zhu G, Jiang S, Tshukudu T, Xiang Y. Desalination. 2011;269:148-156. DOI: 10.1016/j.desal2010.10.054.
- [7] Zhang XQ, Santen RA, Jansen AP. Phys Chem Chem Phys. 2012;14:11969-11973. DOI: 10.1039/C2CP41194F.
- Costello G, Euston SRC. J Phys Chem B. 2006;110:10151-10164. DOI: 10.1012/jp056304v. [8]
- Smoczyński L, Wardzyńska R, Pierożyński B. Can J Chem Eng. 2013;91:302-310. DOI: [9] 10.1002/cjce.21644.
- [10] Wardzynska R, Załęska-Chróst B. J Environ Sci. 2016;44:197-203. DOI: 10.1016/j.jes.2015.10.029.

NADMIAR I NIEDOMIAR KOAGULANTU W PROCESIE KOAGULACJI - SYMULACJA KOMPUTEROWA

Katedra Chemii, Wydział Kształtowania Środowiska i Rolnictwa, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, Olsztyn

Abstrakt: Koagulacja jest istotnym procesem stosowanym w oczyszczaniu wody i ścieków. Jest to proces złożony, wiele czynników wpływa na jego szybkość i efektywność. Stąd wynika potrzeba ciągłych badań natury zarówno fundamentalnej, jak i utylitarnej. Kinetyka procesu koagulacji ciągle pozostaje nie do końca zbadana i wyjaśniona. Wynika to z ograniczeń w obszarze laboratoryjnego eksperymentowania, w przeciwieństwie do symulacji komputerowej, która praktycznie stwarza nieograniczone możliwości eksperymentalne. W pracy przedstawiono wyniki badań przeprowadzonych przy zastosowaniu programu komputerowego symulującego koagulację zawiesiny zawierającej kuliste cząstki zolu i kuliste cząstki koagulantu. Określono wpływ nadmiaru i niedomiaru koagulantu na szybkość tworzenia pierwszego kłaczka. Badano wpływ takich parametrów, jak stężenie zolu, rozmiar koagulantu, prędkość początkowa koagulantu i zolu. Stwierdzono, że zarówno niedomiar, jak i nadmiar stosowanego koagulantu powodował obniżenie szybkości procesu koagulacji. Stwierdzono także, że wzrost symulowanej prędkości początkowej zolu (mieszanie), wzrost średnicy i stężenia zolu powodował wzrost prędkości destabilizacji zolu.

Słowa kluczowe: koagulacja, zol, symulacja komputerowa
Marcin K. WIDOMSKI¹, Witold STĘPNIEWSKI¹ and Rainer HORN²

ASSESSMENT OF SEEPAGE THROUGH MUNICIPAL LANDFILL CLAY LINERS AFTER CYCLIC DRYING AND REWETTING

OCENA PRZESIĄKU PRZEZ CYKLICZNIE OSUSZANE I NAWILŻANE PRZESŁONY ILASTE SKŁADOWISK ODPADÓW KOMUNALNYCH

Abstract: One of the main threats to the sustainability of municipal landfills and quality of water-soil environment is being posed by the leachate percolation through the bottom sealing liner. The compacted mineral liners, utilizing clays of various plasticity to obtain the saturated hydraulic conductivity lower than $1 \cdot 10^{-9}$ m s⁻¹, are one of the most popular manners of landfill isolation. However, the clayey substrates of high plasticity present a very high expansivity and are prone to swelling, shrinkage and cracking. Swelling and shrinkage of compacted clay liners, resulting from the cyclic drying and watering of clay substrate, are irreversible and after several cycles may result in a significant increase in the hydraulic conductivity and drastically decreasing sealing capabilities of compacted clay liners. This paper presents the attempt of determination the influence of the selected substrates' plasticity for compacted clay liner of municipal landfill undergoing cyclic drying and rewetting on the isolating capabilities of the municipal landfill's bottom liner. The plasticity of tested clay materials was determined and classified by the standard methods. Saturated hydraulic conductivity of the studied substrates compacted by the standard Proctor method was measured by the laboratory falling head permeameters for compacted soils. Measurements of saturated hydraulic conductivity of the tested substrates after three cycles of drying and rewetting were performed in the standard 100 cm³ steel cylinders by the falling and constant head laboratory permeameter. Determination of water seepage through the tested bottom compacted clay liners was based on the standard form of Darcy law for the saturated conditions. The obtained results showed influence of plasticity of clays on decrease in their sealing capabilities after several cycles of drying and rewetting and, by extension, undesirable increase in the seepage volume through the compacted bottom liner.

Keywords: clay materials, compacted mineral liners, hydraulic conductivity, sustainable landfilling

Introduction

According to Allen [1] the sustainable landfilling should be understood as "the safe disposal of waste within a landfill, and its subsequent degradation to the inert state in the shortest possible time-span, by the most financially efficient method available, and with minimal damage to the environment". Among the all possible aspects of sustainable landfilling, the environmental impacts, related to limiting the possible threats to water and soil are the crucial issue [2]. The main threats to surface waters, groundwater and soil are posed by leachate percolating through the liners isolating landfill from the environment [3-5]. Thus, seepage of leachate from the deposited wastes should be completely prevented by the bottom liners which are often constructed of natural materials, of appropriate permeability (commonly below $1 \cdot 10^{-9} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ [6-8]) often additionally supported by the landfill is related to the sustainability and durability of its bottom liner.

Bottom liners of the landfills are commonly based on various types of compacted clays as the natural materials of a very low hydraulic conductivity [14, 15]. But compacted clays,

¹ Faculty of Environmental Engineering, Lublin University of Technology, ul. Nadbystrzycka 40B, 20-618 Lublin, Poland, email: M.Widomski@wis.pol.lublin.pl

² Institute for Plant Nutrition and Soil Science, CAU Kiel, Hermann Rodewald-Str. 2, 24118 Kiel, Germany Contribution was presented during ECOpole'16 Conference, Zakopane, 5-8.10.2016

or even some sandy soils containing fine particles, present significant expansiveness, related, among the others, to their plasticity and forming conditions [16, 17]. The expansive soils are able to significantly increase their volume (to swell) when saturated and to reduce their volume (to shrink) when dewatered [16]. Both phenomena result in changes of soils' saturated conductivity and sealing capabilities. Moreover, swelling and shrinkage are irreversible processes resulting in cracking and changes in unsaturated and saturated hydraulic conductivity; soils or substrates specimens once swelled or shrinked are generally unable to return to their initial characteristics [18]. The each following cycle of drying and rewetting changes swelling and shrinkage properties as well as hydraulic characteristics of clays. The equilibrium was reported to be usually achieved after several cycles (3 to 5), when changes in expansivity of clays are already limited [16, 19-23]. So, the sustainability and durability of the correctly formed clay liners may be reduced by the decrease in their sealing capabilities caused by changes in their hydraulic properties related to molding conditions and soil properties, including plasticity, as well as to changes caused by cyclic drying and rewetting.

This paper presents the attempt of determination the influence of the plasticity of the selected substrates for compacted clay liner of municipal landfill undergoing cyclic drying and rewetting on the isolating capabilities of the municipal landfill's bottom liner constructed according to the actual standards.

Materials and methods

The presented studies were based on the clay materials sampled in six locations close to Lublin, Poland. Materials sampled in Bychawa and Lazek Ordynacki were recognized as silty clays, while in Pawlow and Mejznerzyn as clays. Finally, substrates from Markowicze and Gawlowka were described as clay loam and sandy clay loam, respectively. The basic characteristics of the sampled substrates are presented in Table 1.

Table 1

| Substrate | | Bychawa | Lazek Ordynacki | Pawlow | Mejznerzyn | Markowicze | Gawlowka |
|---|----------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Doutiala | Sand [%] | 12 | 4.5 | 11 | 13 | 25 | 66 |
| fraction | Silt [%] | 46 | 51 | 37 | 35 | 37 | 3 |
| | Clay [%] | 42 | 44.5 | 52 | 52 | 38 | 31 |
| Solid particle density [Mg·m ⁻³] | | 2.72 | 2.68 | 2.61 | 2.79 | 2.76 | 2.86 |
| Bulk density [Mg⋅m ⁻³] | | 1.64 | 1.70 | 1.67 | 1.37 | 1.97 | 1.95 |
| Saturated hydraulic conductivity in situ $[m \cdot s^{-1}]$ | | $2.75 \cdot 10^{-10}$ | $1.37 \cdot 10^{-10}$ | $2.51 \cdot 10^{-10}$ | $2.05 \cdot 10^{-10}$ | $1.00 \cdot 10^{-10}$ | $4.73 \cdot 10^{-10}$ |

Basic characteristics of the tested clay materials, modified after [24, 25]

The particle size distribution of the tested clay materials was determined according to PN-B-04481:1988 [26], solid particle density was measured in le Chatelier flask and gravimetric water content was obtained by the standard weight method according to ASTM C566-13 [27].

The plasticity of tested clay materials was determined by the standard methods [28] and classified according to the Unified Soil Classification System [29]. Saturated hydraulic

conductivity (K_s) of the studied substrates under their natural conditions was measured in situ by the field falling head permeameter BAT produced by GeoNordic, Sweden.

Laboratory measurements of saturated conductivity of the tested substrates after compaction were performed in the permeameters for compacted soils by Humboldt Mfg. Co, USA. The H-4145 compaction permeameters and the falling water head method of measurements, meeting requirements of ASTM D5856-95 [30], were applied to our studies. The tested clay substrates were compacted, according to PN-B-04481:1988 [26] at the optimum water content (w_{opt}) and at commonly advised for compacted liner construction 95% of maximum bulk density and $w_{opt} < w_f < 1.2 w_{opt}$.

To measure the saturated hydraulic conductivity of the tested materials after three cycles of shrinkage and swelling, the compacted and saturated materials were sampled to the standard 100 cm³ steel cylinders. All the samples were air dried at room temperature, approx. 20°C, and slowly rewetted by the capillary saturation. After each of the three drying and wetting cycles, saturated hydraulic conductivity measurements were performed with constant or falling head method (depending on the value of the measured parameter, above $K_s = 1 \cdot 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ the constant head method was used) in a laboratory permeameter, produced by the former IMUZ, Lublin, Poland.

Assessment of seepage through the bottom liners utilizing the tested clayey substrates determined for the assumption of its operation at saturated, or very close to saturated, conditions. Thus, the standard form of Darcy equation was used for determination of the seepage flux for 1 m^2 of liner area:

$$q_D = K_s \frac{dh}{dl}$$

where: q_D - Darcy unit flux $[m \cdot s^{-1}]$, $\frac{dh}{dl}$ - pressure head gradient.

Calculations of seepage were performed in MS Excel, for the assumed thickness of bottom compacted clay liner equal to 1 m, meeting the requirements of Poland's national standards [7], and constant pressure head 0.3 m, as typical maximum leachate head over the bottom liner for the normally operating municipal landfill [31]. The assessment was performed for K_s measured in the laboratory conditions for substrates formed at 95% of maximum bulk density and $w_{opt} < w_f < 1.2 w_{opt}$.

Results and discussion

The results of tested clay substrates plasticity determination, as well as the measured saturated hydraulic conductivity K_s for the optimal water content w_{opt} and the applied molding water w_f content are presented in Figure 1 and Table 2.

The results presented in Figure 1 and Table 2 show that all the tested clay substrates, regarding their different particle composition and Atterberg limits allowed the required value of saturated hydraulic conductivity lower than $1 \cdot 10^{-9} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ for optimum and forming water contents, wet of optimum, for 95% of maximal density and $w_{opt} < w_f < 1.2 w_{opt}$.

Figure 2 shows results of measurements of K_s after three subsequent cycles of drying and rewetting, resulting in cyclic shrinkage and swelling.

The results of K_s measurements presented in Figure 2 show that none of the tested substrates was able to sustain its sealing capabilities after three cycles of drying and rewetting. In all the tested cases the measured saturated hydraulic conductivity after

shrinkage and swelling was greater than commonly allowed $1 \cdot 10^{-9} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. The greatest increase of K_s was observed for substrates of the highest plasticity indices, *i.e.* Lazek Ordynacki and Mejznerzyn, for which the K_s after the 3rd cycle exceeded even the value of $1 \cdot 10^{-7} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ allowed by the American standards for the top cover of municipal landfill [32].



Fig. 1. Plasticity chart of tested clay substrates, modified after [25]

Table 2

| Optimum and forming water | contents as well: | as resultant K _s for | tested substrates |
|---------------------------|-------------------|---------------------------------|-------------------|
|---------------------------|-------------------|---------------------------------|-------------------|

| Substrate | Bychawa | Lazek Ordynacki | Pawlow | Mejznerzyn | Markowicze | Gawlowka |
|--|------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| $w_{opt}/w_f [kg \cdot kg^{-1}]$ | 0.22/0.25 | 0.21/0.25 | 0.19/0.22 | 0.26/0.30 | 0.16/0.20 | 0.13/0.15 |
| K_s at w_{opt} [m·s ⁻¹] | $2.75 \cdot 10^{-11}$ | $2.09 \cdot 10^{-11}$ | $5.66 \cdot 10^{-11}$ | $2.86 \cdot 10^{-11}$ | $9.35 \cdot 10^{-11}$ | $4.42 \cdot 10^{-10}$ |
| K_s at $w_{opt} < w_f < 1.2 w_{opt}$ $[\mathbf{m} \cdot \mathbf{s}^{-1}]$ | 6.15·10 ⁻¹¹ | $5.20 \cdot 10^{-11}$ | $4.17 \cdot 10^{-11}$ | $2.46 \cdot 10^{-11}$ | $1.17 \cdot 10^{-10}$ | 9.45.10-11 |
| Recognized type of clay | CH | CH | CH | CH | CH | CL |



Fig. 2. Measured K_s after subsequent cycles of drying-rewetting for substrates formed wet of optimum

The observed relation between substrates' indices of plasticity and resultant K_s after the final third cycle of drying and rewetting is presented in Figure 3. It is clearly visible in Figure 3 that the increase in plasticity index of compacted substrate allows to achieve the greater decrease of its saturated hydraulic conductivity after forming, resulting in better sealing capabilities of the compacted clay liner. But, on the other case, the higher plasticity led to increased cracking and decrease in substrates' sealing capability by increase in hydraulic conductivity.



Fig. 3. Relation between plasticity and K_s of clays after compaction and after the final cycle of shrinkage and swelling

To fully underline the above presented phenomenon, daily seepage assessment was performed for 1 m^2 meter of the bottom liner constructed to meet the actual Polish and European landfilling standards [6-8] and utilizing tested substrates as the sealing material. The results of our calculations are presented in Figure 4.



Fig. 4. Calculated daily seepage for each studied substrate and phase of cyclic drying and rewetting

As it is visible in Figure 4, the irreversible changes in compacted clays structure caused by cyclic shrinkage and swelling resulted in clear increase of the calculated daily seepage. The tested clay materials directly after compaction showed satisfactory sealing capabilities allowing the daily seepage max at the level of 0.01 mm. Then, cyclic drying and rewetting drastically reduced the sealing capabilities of the tested clay substrates, the calculated seepage increased by 2-3 orders of magnitude. The greatest increase in

calculated seepage values were observed for substrates of the highest noted plasticity indices, *i.e.* materials sampled in Lazek Ordynacki and Mejznerzyn. The observed values of daily seepage reached the level of 16 and 74 mm after the third, final tested cycle of shrinkage and swelling for Lazek Ordynacki and Mejznerzyn substrates, respectively.

Summary and conclusions

Our studies showed that despite the fact that all the tested clayey substrates were able to assure the required significant sealing capabilities due to a very low value of K_s after compaction, the cyclic shrinkage and swelling drastically reduced the sealing capabilities of the tested materials. The irreversible cracking of the studied substrates triggered the significant increase in their saturated hydraulic conductivity, thus, leading to the enhanced volume of daily seepage. However, the observed increase in seepage was not uniform. There was observed the relation between the plasticity index of clays and increase in K_s and resultant seepage after cyclic drying and rewetting. Generally, the higher plasticity index of tested substrate, the greater K_s and resultant seepage after shrinkage and swelling were observed. Thus, in our opinion, the high plasticity clays presenting a significant decrease in their sealing capabilities after several cycles of drying and rewetting should be avoided in construction of compacted clay liners to ensure the long-term sustainability of landfill isolation and prevent increased pollutants migration to the natural soil and water environment.

References

- [1] Allen A. Eng Geology. 2001;60:3-19. DOI: 10.1016/S0013-7952(00)00084-3.
- Brogaard LK, Stentsoe S, Willumsen HC, Christensen TH. Waste Manage Resour. 2013;31:555-598. DOI: 10.1177/0734242X13482032
- [3] Chofi A, Younsi A, Lhadi EK, Mania J, Mudry J, Veron A. J African Earth Sci. 2004;39(3-5):509-516. DOI: 10.1016/j.jafrearsci.2004.07.013.
- [4] Mukherjee S, Mukhopadhyay S, Hashim MA, Sen Gupta B. Crit Rev Environ Sci Technol. 2014;45(5):472-590. DOI: 10.1080/10643389.2013.876524.
- [5] Brennan RB, Healy MG, Morrison L, Hynes S, Norton D, Clifford E. Waste Manage. 2015;55:355-363. DOI: 10.1016/j.wasman.2015.10.010.
- [6] Council Directive 99/31/EC of 26 April 1999 on the landfill of waste. http://eur-lex.europa.eu/ legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:31999L0031.
- [7] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 30 kwietnia 2013 r. w sprawie składowisk odpadów. (Directive of the Ministry of Environment of 30 April 2013 on landfills). http://isap.sejm.gov.pl/ DetailsServlet?id=WDU20130000523.
- [8] German landfill ordinance, Deponieverordnung DepV: Decree on landfills (ordinance to simplify the landfill law) - Germany, in the form of the resolution of the Federal Cabinet dated April 27th 2009. http://www.bmub.bund.de/fileadmin/bmu-import/files/pdfs/allgemein/application/pdf/ordinance_ simplifying_landfill_law.pdf.
- [9] Bagchi A. Design of Landfills and Integrated Solid Waste Management. New Jersey: John Wiley and Sons Inc. Hoboken; 2004.
- [10] Simon FG, Müller WW. Environ Sci Policy. 2004;7:277-290. DOI: 10.1016/j.envsci.2004.04.002.
- [11] Laner D, Fellner J, Brunner PH. Waste Manage. 2011;31:1522-1531. DOI: 10.1016/j.wasman.2011.02.022.
- [12] Laner D, Crest M, Schraff H, Morris JWF. Barlaz MA. Waste Manage. 2012;32:498-512. DOI: 10.1016/j.wasman.2011.11.010.
- [13] Aldaeef AA, Rayhani MT. J Environ Manage. 2015;182:171-178. DOI: 10.1016/j.jenvman.2015.07.036.
- [14] Daniel DE, Wu YK. J Geotechnic Eng. 1993;119(2):223-237. DOI: 10.1061/(ASCE)0733-9410(1993)119:2(223).
- [15] Bello AA. J Civil Eng. 2013;17(5):939-948. DOI: 10.1007/s12205-013-0155-x.

- [16] Basma AA, Al-Homoud AS, Malkawi AIH, Al-Bashabsheh MA. Applied Clay Sci. 1996;11(2-4):211-227. DOI: 10.1016/S0169-1317(96)00009-9.
- [17] Kalkan E. Applied Clay Sci. 2011;52:345-352. DOI: 10.1016/j.clay.2011.03.014.
- [18] Holtz RD, Kovacs WD. An Introduction to Geotechnical Engineering. Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall; 1981.
- [19] Chen FD. Foundations of Expansive Soils. Elsevier Science Company Inc. 1988.
- [20] Dörner J, Dec D, Peng X, Horn R. Soil Tillage Res. 2009;106(1):45-53. DOI: 10.1016/j.still.2009.09.013.
- [21] Tang CS, Cui YJ, Shi B, Tang AM, Liu C. Geoderma. 2011;166:111-118. DOI: 10.1016/j.geoderma.2011.07.018.
- [22] Fernandes M, Denis A, Fabre R, Lataste JF, Chretien M. Eng Geology. 2015;192:63-75. DOI: 10.1016/j.enggeo.2015.03.017.
- [23] Widomski MK, Stępniewski W, Horn R, Bieganowski A, Gazda L, Franus M, et al. Int Agrophys. 2015;29:365-375. DOI: 10.1515/intag-2015-0043.
- [24] Stępniewski W, Pawłowska M, Gazda L, Widomski MK, Franus M, Depta M. Grunty spoiste Lubelszczyzny przydatne do budowy mineralnych barier izolacyjnych i innych zastosowań inżynierskich (Cohesive soils of Lublin region suitable for mineral sealing lines and other engineering applications). Lublin: Wyd Politechniki Lubelskiej; 2015.
- [25] Widomski MK. Sustainability of compacted clay liners and selected properties of clays). Lublin: Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN. Vol 127; 2016. http://www.bc.pollub.pl/dlibra/docmetadata?id=12810
- [26] PN-B-04481:1988. Grunty budowlane. Badania próbek gruntu. (Building soils. Investigations of soil samples). http://sklep.pkn.pl/pn-b-04481-1988p.html.
- [27] ASTM C566-13. Standard Test Method for Total Evaporable Moisture Content of Aggregate by Drying. https://www.astm.org/Standards/C566.htm.
- [28] PKN-CEN ISO/TS 17892-12. 2009. Badania geotechniczne. Badania laboratoryjne gruntów. Część 12: Oznaczanie granic Atterberga (Geotechnical investigation and testing. Laboratory testing of soil. Part 12: Determination of Atterberg limits) http://sklep.pkn.pl/pkn-cen-iso-ts-17892-12-2009p.html.
- [29] ASTM D2487-11. Standard practice for classification of soils for engineering purposes (Unified Soil Classification System). https://www.astm.org/Standards/D2487.htm.
- [30] ASTM D5856-95. 2007. Standard Test Method for Measurement of Hydraulic Conductivity of Porous Material Using a Rigid-Wall Compaction-Mold Permeameter. https://www.astm.org/DATABASE.CART/ HISTORICAL/D5856-95R07.htm.
- [31] Koerner RM, Soong TY. Geotextiles Geomembranes. 2000:18:293-309. DOI: 10.1016/S0266-1144(99)00034-5.
- [32] US Environmental Protection Agency. Solid waste disposal facility criteria. Technical manual 530-R-93-017. 1993. https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPURL.cgi?Dockey=P1003F0V.txt.

OCENA PRZESIĄKU PRZEZ CYKLICZNIE OSUSZANE I NAWILŻANE PRZESŁONY ILASTE SKŁADOWISK ODPADÓW KOMUNALNYCH

¹Wydział Inżynierii Środowiska, Politechnika Lubelska
²Instytut Żywienia Roślin i Gleboznawstwa, CAU, Kilonia, Niemcy

Abstrakt: Jednym z głównych zagrożeń dla zrównoważoności składowiska odpadów komunalnych oraz jakości środowiska gruntowo-wodnego jest infiltracja odcieków poprzez dno składowiska. Przesłony mineralne z materiałów ilastych o różnej plastyczności, zagęszczonych tak aby uzyskać współczynnik filtracji niższy niż $1 \cdot 10^{-9}$ m·s⁻¹, są jednym z podstawowych sposobów zapewniania izolacji składowisk. Jednakże grunty ilaste o wysokiej plastyczności są materiałami o wysokiej ekspansywności, podatnymi na pęcznienie, skurcz oraz spękanie. Pęcznienie i skurcz, powodowane przez następujące po sobie cykle nawilżania i osuszania ilastej zagęszczonej przesłony mineralnej, są nieodwracalne i po kilku cyklach mogą doprowadzić do znacznego zwiększenia przewodnictwa wodnego, zarazem drastycznie zmiejszając zdolności izolacyjne zagęszczonych iłów. Praca niniejsza przedstawia próbę określenia wpływu plastyczności wybranych gruntów przesłony mineralnej składowiska odpadów komunalnych. Plastyczność badanych gruntów określono metodami standardowymi i sklasyfikowano według Unified Soil Classification System. Współczynnik filtracji gruntów

w stanie pełnego nasycenia po zagęszczeniu wyznaczono za pomocą przepuszczalnościomierzy do gruntów zagęszczonych. Pomiary współczynnika filtracji po trzech cyklach osuszania i nawilżania przeprowadzono dla próbek w cylindrach 100 cm³ za pomocą przepuszczalnościomierza laboratoryjnego. Obliczenia przesiąku przez dolną zagęszczoną warstwę izolacyjną składowiska oparto na standardowej postaci równania Darcy'ego dla strefy saturacji. Uzyskane wyniki wykazały wpływ plastyczności iłów na zmniejszenie ich właściwości izolacyjnych po kolejnych cyklach osuszania i nawilżania, a co za tym idzie, niepożądany wzrost objętości przesiąku przez dolną warstwę izolacyjną składowiska.

Słowa kluczowe: materiały ilaste, zagęszczone przesłony mineralne, przewodnictwo hydrauliczne, zrównoważone składowiska odpadów Agnieszka WŁODYKA-BERGIER¹, Tomasz BERGIER¹ and Marta NOWAK-BATOR¹

UV FILTERS AS DISINFECTION BY-PRODUCTS PRECURSORS IN SWIMMING POOL WATER

FILTRY UV JAKO PREKURSORY TWORZENIA UBOCZNYCH PRODUKTÓW CHLOROWANIA WODY BASENOWEJ

Abstract: The disinfection by-products formation precursors, which are brought into swimming water with swimmers, are not only the human body fluids released during the workout, but also hair, epidermis and residues of personal care products. The cosmetics contain the whole range of substances, however UV filters have the special importance in a case of swimming water. The article presents the results of experiments on the disinfection by-products formation potential of model solutions of UV filters: ethylhexyl methoxycinnamate (EHMC); butyl methoxydibenzoylmethane (BM-DBM); 4-methylbenzylidene camphor (4-MBC); octocrylene (OC); benzophenone-3 (BP3); ethylhexyl salicylate (EHS), octyl dimethyl-para-amino-benzoic acid (OD-PABA). These substances belong to different groups of cosmetics commonly used to protect skin against solar radiation. In the presented research the following by-products were analyzed: trihalomethanes (trichloromethane, bromodichloromethane, dibromochloromethane, tribromomethane), haloacetic acids (monochloroacetic acid, dichloroacetic acid, bromochloroacetic acid, dibromoacetic acid, trichloroacetic acid), haloacetonitriles (bromochloroacetonitrile, dibromoacetonitrile, dichloroacetonitrile, trichloroacetonitrile), haloketones (1,1-dichloro-2-propanone, 1,1,1-trichloro-2-propanone), chloropicrin and chloral hydrate. For the experiments, the test of by-products formation potential in swimming water was applied, with 24 h time of swimming water samples incubation. The results were used to define which UV filters have the highest potential to form halogenated organic by-products of water chlorination.

Keywords: disinfection by-products, personal care products, UV filters, swimming pool water

Introduction

Swimming pool water is a specific environment, which new microbiological and chemical contaminants are still being introduced into by swimmers. The pool water disinfection causes DBPs formation, as a results of reaction between a chemical disinfectant and contaminants introduced by swimmers and with the filling water (tap water) [1-4]. Increased (in relation to the tap water) concentration of chemical disinfectants protect the swimmers against microbiological contaminants on one hand, and on the other they react with organic compounds introduced by them, such as the personal care products (PCPs), body fluids, introduced with urine, sweat or saliva, as well as solid contaminants, such as skin, hair of fragments of fabrics [5-9]. The filling water also contains natural organic matter, present in tap water, as well as bromides [10, 11], additional organic and non-organic precursors. Trace amounts of pharmaceuticals may be introduced with human body fluids of swimmers, as well as with filling water [12].

UV filters are ingredients of numerous PCPs, such as lipsticks, face creams, body lotions, shampoos [13, 14]. Their task is to protect against a broad range of UV radiation emitted with sun beams (280-315 nm UVB and/or 315-400 nm UVC) [13, 15, 16]. Majority

¹ AGH University of Science and Technology, Faculty of Mining Surveying and Environmental Engineering, Department of Environmental Management and Protection, al. A. Mickiewicza 30, paw. C-4, 30-059 Krakow, Poland, phone +48 12 617 47 57, email: wlodyka@agh.edu.pl

Contribution was presented during ECOpole'15 Conference, Jarnoltowek, 14-16.10.2015

of the organic UV filters is lipophilic (they dissolve in fats, oils and non-polar solvents); they have aromatic rings in their structure, associated with double bonds carbon-carbon [13, 17]. Although the UV filters are hydrophobic in their nature, they are washed away from the body surface, and therefore they reach water and the environment [15, 18, 19]. Only two non-organic UV filters are known (titanium dioxide and zinc oxide), while the great majority of compounds used in the PCPs for protection against sun beams are organic, from the groups of benzophenones, cinnamates, dibenzylmethanes, derivatives of camphor, para-aminobenzoates or benzimidazoles [16]. Interest in the UV filters within the water environment has recently increased also because of their potential danger related the endocrinological disruptions. Among UV filters, potential endocrine chemicals benzphenone-3 (BP3), 4-methylbeznylidene disrupting are camphor (4-MBC). octyl-metoksycinamate, ethylhexyl methoxycinnamate (EHMC), octvl dimethyl-para-amino-benzoic acid (OD-PABA) [17, 20]. Amount of an individual UV filter, applied once on a whole body is 0.5-2.0 (if we assume that 10 g of sun cream is used, and the UV content remains on the level of 5-10%) [17]. The pool water contamination with the UV filters may be caused by the direct introduction while swimming, and rinsing off the body of a swimmer [15, 17].

The purpose of the studies presented in the article was to examine whether the UV filters are precursors of DPBs formation in the pool water. The experiments were conducted for following UV-filters: EHMC; butyl methoxydibenzoylmethane (BM-DBM); 4-MBC; octocrylene (OC); BP3; ethylhexyl salicylate (EHS), OD-PABA. Their potential to form disinfection by-products was analyzed. In the research the following compounds were analyzed: trihalomethanes (THM) - trichloromethane (TCM), bromodichloromethane (BDCM), dibromochloromethane (DBCM), tribromomethane (TBM); haloacetic acids (HAA) - monochloroacetic acid (MCAA), dichloroacetic acid (DCAA), bromochloroacetic acid (BCAA), dibromoacetic acid (DBAA), trichloroacetic acid (TCAA); haloacetonitriles (HAN) bromochloroacetonitrile (BCAN), dibromoacetonitrile (DBAN). dichloroacetonitrile (DCAN), trichloroacetonitrile (TCAN); haloketones (HK) 1,1-dichloro-2-propanone (1,1-DCP), 1,1,1-trichloro-2-propanone (1,1,1-TCP), chloropicrin (CP) and chloral hydrate (CH).

Materials and methods

Preparation of UV-filters solutions

In order to examine the influence of cosmetics ingredients introduced to water with swimmers (UV filters) on the DBPs formation potential in chlorinated water, the following compounds were dissolved in tap water (supplied to the water circulation system in the AGH swimming pool): EHMC, BM-DBM, 4-MBC, OC, BP3, EHS, OD-PABA. The control sample was also used, which was tap water without any additions. The type of matrix, which the organic compounds are dissolved in, is important for DBPs formation. Thus filling water (in this case tap water) was used, and not ultra-pure one, to model the system of a real swimming pool. The concentration of all solutions was $1.8 \cdot 10^{-5}$ mol/dm³, as proposed by Weng and Blatchley III [21]. All UV filters used in the study were manufactured by Sigma-Aldrich Company, with the exception of BP3 by ACROS Organics.

Chlorination experiment

The procedure of DBPs formation potential for individual samples, disinfected with chlorine was adopted after Cimetiere and De Laat [22]. Concentration of free chloride was adjusted to the level of $3.0 \pm 0.2 \text{ mg/dm}^3$, with sodium hypochlorite. After each research stage, water samples were placed in dark glass bottles (250 cm³) with a PTFE septa. The bottles were incubated in the temperature of $25 \pm 2^{\circ}$ C. Prior the chlorination procedure, pH level in all analyzed solutions was adjusted to 7.00 ± 0.02 , and chlorination took place in a presence of phosphate buffer (pH = 7). After 24 h, the samples were dechlorinated, and the concentrations of DBPs were measured. The whole procedure of the DBPs formation potential test was carried out twice (the presented results are an average from two experiments). Concentration of free and total chlorine was measured with the colorimetric method with DPD (N, N-diethylphenylenediamine), according to PN-ISO 7393-2. Concentration of chlorine was measured with the spectrophotometer Aurius 2021 UV-VIS by Cecil Instruments. The detection limit for this method was 0.03 mg/dm³.

Disinfection by-products analysis

The compounds from groups: THM, HAN, HK, CH and CP were analyzed with a gas chromatograph Trace Ultra DSQII GC-MS by Thermo Scientific. Carrier gas was helium. The compounds separation was performed on a capillary column RxiTM-5ms by Restek (film thickness 0.5 μ m; column length 30 m; internal column diameter 0.25 mm). The analyzed DBPs were extracted from the water samples with MTBE (methyl tert-butyl ether) in the liquid-liquid method according to methodology recommended by US EPA [23].The detection limit for each individual compounds was 0.01 μ g/dm³.

Five compounds from HAA group were analyzed: MCAA, DCAA, TCAA, BCAA and DBAA. The HAA concentrations were measured with the method of acid esterification and GC-MS (Trace Ultra DSQII, Thermo Scientific) [24]. The detection limit was 0.50 μ g/dm³ for MCAA and 0.01 μ g/dm³ for the remaining HAA.

Statistical analysis

The goal of statistical analysis was to evaluate whether the UV filters additions influence the by-products formation potential. To realize it the concentration of individual DBPs in case of filling water chlorination with no additives was compared with the case with an addition of cosmetics components. The statistical significance of these differences was evaluated with ANOVA variation analysis with the Tukey test (p < 0.05). This analysis was performed with Statistica software (ver. 10.0) by StatSoft.

Results and discussion

Table 1 presents the average concentrations for individual analyzed disinfection by-products in filling water with addition of cosmetics components.

| | Disinfection by-products formation potential [µg/ dm ³] | | | | | | | | | |
|-----------|---|-------|--------|-------|-------|-------|-------|---------|--|--|
| Compounds | Filling water | EHMC | BM-DBM | 4-MBC | 00 | BP3 | EHS | OD-PABA | | |
| TCM | 7.50 | 21.27 | 24.60 | 16.66 | 20.67 | 48.35 | 19.28 | 14.22 | | |
| BDCM | 1.04 | 3.68 | 1.99 | 1.90 | 1.37 | 5.83 | 2.53 | 2.07 | | |
| DBCM | 0.47 | 1.92 | 0.61 | 1.05 | 1.28 | 1.69 | 0.57 | 1.11 | | |
| TBM | 0.05 | 0.13 | 0.26 | 0.57 | 0.19 | 0.05 | 0.14 | 0.11 | | |
| MCAA | 0.91 | 1.61 | 2.87 | 4.10 | 3.19 | 2.46 | 3.15 | 3.53 | | |
| DCAA | 2.60 | 3.66 | 7.69 | 6.49 | 11.24 | 9.15 | 7.39 | 8.43 | | |
| TCAA | 0.68 | 3.71 | 6.53 | 5.18 | 9.81 | 12.18 | 6.94 | 7.43 | | |
| BCAA | 0.32 | 1.28 | 1.83 | 0.75 | 0.80 | 1.45 | 0.91 | 1.31 | | |
| DBAA | 0.06 | 0.39 | 0.20 | 0.27 | 0.18 | 0.49 | 0.37 | 0.52 | | |
| TCAN | 0.03 | 0.09 | 0.09 | 0.12 | 0.09 | 0.15 | 0.09 | 0.04 | | |
| DCAN | 0.58 | 1.72 | 1.78 | 1.33 | 1.03 | 1.24 | 1.17 | 1.53 | | |
| BCAN | 0.37 | 1.13 | 0.95 | 0.52 | 0.75 | 0.57 | 0.83 | 1.14 | | |
| DBAN | 0.44 | 5.50 | 2.26 | 1.48 | 1.49 | 1.01 | 1.06 | 1.43 | | |
| DCP | 1.79 | 4.60 | 3.71 | 4.54 | 2.51 | 2.76 | 3.20 | 2.84 | | |
| ТСР | 2.43 | 4.82 | 4.43 | 3.81 | 3.92 | 6.65 | 4.52 | 3.12 | | |
| СН | 1.53 | 4.08 | 9.05 | 5.76 | 9.91 | 7.72 | 4.94 | 4.65 | | |
| СР | 0.31 | 1.27 | 0.58 | 1.03 | 0.77 | 0.88 | 0.82 | 1.34 | | |

The formation potential of disinfection by-products in filling water samples with addition of cosmetics components (UV filters)

Disinfection by-products formation potential

Figure 1 presents the formation potential for the sum of all the analyzed disinfection by-products ($\Sigma DBPs$ -FP) in the samples of filling water and those with addition of the individual analyzed UV filters. The obtained formation potentials for the sum of analyzed DBPs (Σ DBPs) in all samples with the UV filters addition were statistically significantly higher than the result obtained for the control sample (filling water with no additions) for all of the analyzed UV filters. The highest DBPs formation potential was observed in the samples with the BP3 addition - $\Sigma DBPs$ concentration in this sample was 76.89 µg/dm³, which is by 365% higher than the concentration observed in the filling water sample $(16.54 \mu g/dm^3)$. Relatively high DBPs formation potential was also observed in samples with addition of EHMC, BM-DBM and OC. Concentrations of Σ DBPs in those samples were 50.21; 50.31 and 43.99 µg/dm³ for a samples with addition of EHMC, BM-DBM and OC, respectively. The obtained concentrations were higher than those observed in the control sample by 204% in a case of EHMC and BM-DBM, and by 166% for OC. In case of the samples with addition of 4-MBC and EHS, the DBPs formation potential amounted to 38.76 and 39.14 μ g/dm³, respectively. These concentrations were higher from the Σ DBPs in the control sample by 134% in case of the 4-MBC, and by 137% for EHS. The lowest formation potential was observed in case of the OD-PABA sample. **DDBPs** concentration in this sample was 33.61 μ g/dm³, which is still higher (by 103%) than in the control sample.

Table 1



Fig. 1. The by-products formation potential (ΣDBPs-FP) in the samples of filling water with addition of cosmetics components (UV filters)

UV filters reactivity

All deliberations over an influence of the UV filters on the disinfection by-products formation potential, presented above, were related to the amount of DBPs created in a given sample (in $[\mu g/dm^3]$), without any reference to the amount of organic carbon. While, the specific DBPs formation potential represents the reactivity of 1 µg of organic carbon in relation to DBPs formation from organic matter included in a sample, thus it is possible to understand the absolute reactivity of individual precursors. Specific DBPs formation potential in the control sample (filling water without additions) from the DBPs formation potential obtained in the water samples with addition of particular UV filters, and dividing the obtained result by the UV filters, calculated in such matter (shown for the carbon mass unit for particular by-products groups).

The highest specific by-products formation potential was observed for BP3 compound (19.91 ng/µg PCPs). Reactivity of that compound in relation to DBPs formation was higher by 134-197% than one of the remaining analyzed UV filters. Specific DBPs formation potential for the remaining compounds was the lowest for OD-PABA (6.78 ng/µg PCPs), and the highest for BM-DBM (8.52 ng/ μ g PCPs). Such a high Σ DBPs formation potential by the BP3 compound is mainly a result of a high reactiveness of this compound in relation to the THM and HAA formation. Share of THM compounds in the general amount of DBPs was as much as 57%, while in case of HAA it was 26%. A relatively high share of THM compounds (3.43 ng/ μ g PCPs) in the general DPBs amount (7.54 ng/ μ g PCPs) is also observed in case of EHMC. Percentage share of THM among all of the analyzed DBPs amounted to 46%. This compound was also characterized with a high level of reactivity in relation to HAN formation (1.34 ng/µg PCPs) and HK (0.92 ng/µg PCPs). Percentage share of those groups within the general DBPs amount was respectively 18 and 12%. All compounds, apart from the BP3, EHMC and BM-DBM, are characterized with the highest HAA share among all DBPs. In case of 4-MBC, specific Σ DBPs formation potential was 7.41 ng/ μ g PCPs, while the HAA share - 36%. The HAA share among all of the disinfection by-products formed by EHS was 39% and amounted to 3.15 ng/µg PCPs. In case of OC, share of HAA was 44% (3.17 ng/µg PCPs), while OD-PABA - as much as 49% (3.34 ng/µg PCPs). High percentage share of CH among all of the analyzed DBPs was observed in case of OC (17%), 4-MBC (12%) and BM-DBM (15%). 4-MBC was also characterized with a relatively high level of reactivity for HK formation (0.84 ng/µg PCPs, 11%). A characteristic quality of swimming pool water, in comparison to water distribution systems, is higher HAA concentration in relation to THM, and relatively high CH concentrations. As the presented results showed, the UV filters may influence the formation of such by-products in swimming pool water.



Fig. 2. The specific disinfection by-products formation potential of UV filters

Conclusions

Based on the results of experiments on influence of the UV filters on the disinfection by-products potential formation in swimming pool water, the following conclusions were made:

- All of the examined UV filters may cause an increase in formation of the disinfection by-products, but especially high influence was observed in case of haloacetic acids and chloral hydrate formation.
- BP3 was characterized with the highest potential to form trihalomethanes, haloacetic acids and haloketones, OC filter proved its significant influence on chloral hydrate and haloacetic acids formation.
- The highest formation potential of chloropicrin and haloacetonitriles was observed in case of a sample with EHMC addition. Also for this compound a high level of formation potential for the haloketones was noted.
- As suggested by the research, the highest specific disinfection by-products formation potential is showed by BP3.

References

- Zwiener C, Richardson S, de Marini D, Grummt T, Glauner T, Frimmel F. Drowning in disinfection byproducts? Assessing swimming pool water. Environ Sci Technol. 2007;41:363-372. DOI: 10.1021/es062367v
- [2] Richardson SD, DeMarini DM, Kogevinas M, Fernandez P, Marco E, Lourencetti C, at al. What's in the pool? A comprehensive identification of disinfection by-products and assessment of mutagenicity of chlorinated and brominated swimming pool water. Environ Health Perspect. 2010;118:1523-1530. DOI: 10.1289/ehp.1001965.
- [3] Chowdhury S, Al-Hooshani K, Karanfil T. Disinfection byproducts in swimming pool: occurrences, implications and future needs. Water Res. 2014;53:68-109. DOI:10.1016/j.watres.2014.01.017.
- [4] Teo T, Coleman H, Khan S. Chemical contaminants in swimming pools: Occurrence, implications and control. Review. Environ Int. 2015;76:16-31. DOI:10.1016/j.envint.2014.11.012.
- [5] Weng SC, Sun P, Ben WW, Huang CH, Lee LT, Blatchley ER. The presence of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in swimming pools. Environ Sci Technol Lett. 2014;1:495-498. DOI: 10.1021/ez5003133.
- [6] Seredyńska-Sobecka B, Stedmon C, Boe-Hansen R, Waul C, Arvin E. Monitoring organic loading to swimming pools by fluorescence excitation-emission matrix with parallel factor analysis (PARAFAC). Water Res. 2011;45:2306-2314. DOI: 10.1016/j.watres.2011.01.010.
- [7] Keuten M, Peters M, Daanen H, de Kreuk M, Rietveld L, van Dijk J. Quantification of continual anthropogenic pollutants released in swimming pools. Water Res. 2014;53:259-270. DOI: 10.1016/j.watres.2014.01.027.
- [8] Florentin A, Hautemaniére A, Hartemann P. Health effects of disinfection by-products in chlorinated swimming pools. Int J Hyg Environ Health. 2011:214;461-469. DOI: 10.1016/j.ijheh.2011.07.012.
- Hansen K, Willach S, Mosbæk H, Andersen H. Particles in swimming pool filters does pH determine the DBP formation? Chemosphere. 2012;87:241-247. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2012.01.003
- [10] WHO, 2006. Guidelines for safe recreational water environments. Vol. 2: Swimming pools and similar environments. World Health Organization, Geneva. http://www.who.int/water_sanitation_health/ bathing/srwe2full.pdf
- [11] Panyakapo M, Soontornchai S, Paopuree P. Cancer risk assessment from exposure to trihalomethanes in tap water and swimming pool water. J Environ Sci. 2008;20:372-378.
- [12] Kumar A, Xagoraraki I. Human health risk assessment of pharmaceuticals in water: An uncertainty analysis for meprobamate, carbamazepine, and phenytoin. Regul Toxicol Pharm. 2010;57:146-156. DOI: 10.1016/j.yrtph.2010.02.002.
- [13] Negreira N, Canosa P, Rodríguez I, Ramil M, Rubí E, Cela R. Study of some UV filters stability in chlorinated water and identification of halogenated by-products by gas chromatography-mass spectrometry. J Chromatogr A. 2008;1178:206-214.
- [14] Liu Y, Ying G, Shareef A, Kookana R. Occurrence and removal of benzotrazoles and ultraviolet filters in a municipal wastewater treatment plant. Environ Pollut. 2012;165:225-232. DOI: 10.1016/j.envpol.2011.10.009.
- [15] Poiger T, Buser HR, Balmer ME, Bergqvist PA, Muller MD. Occurrence of UV filter compounds from sunscreens in surface waters: regional mass balance in two Swiss lakes. Chemosphere. 2004;55:951-963.
- [16] Santos A, Miranda M, Esteves da Silva J. The degradation products of UV filters in aqueous and chlorinated aqueous solutions. Review Water Res. 2012;46:3167-3176. DOI: 10.1016/j.watres.2012.03.057.
- [17] Balmer M, Buser H, Müller M, Poiger T. Occurrence of some organic UV filters in wastewater, in surface waters, and in fish from Swiss lakes. Environ Sci Technol. 2005;39:953-962. DOI: 10.1021/es040055r.
- [18] Li W, Ma Y, Guo C, Hu W, Liu K, Wang Y, et al. Occurrence and behavior of four of the most used sunscreen UV filters in a wastewater reclamation plant. Water Res. 2007;41:3506-3512. DOI: 10.1016/j.watres.2007.05.039.
- [19] Giokas D, Sakkas V, Albanis T. Determination of residues of UV filters in natural waters by solid-phase extraction coupled to liquid chromatography-photodiode array detection and gas chromatography-mass spectrometry. J Chromatogr A. 2004;1026:289-293. DOI: 10.1016/j.chroma.2003.10.114.
- [20] Caliman FA, Gavrilescu M. Pharmaceuticals, personal care products and endocrine disrupting agents in the environment - a review. Clean Soil Air Water. 2009; 37(4-5):277-303. DOI: 10.1002/clen.200900038.

- [21] Weng S, Li J, Blatchley III E. Effects of UV254 irradiation on residual chlorine and DBPs in chlorination of model organic-N precursors in swimming pools. Water Res. 2012;46:2674-2682. DOI: 10.1016/j.watres.2012.02.017.
- [22] Cimetiere N, De Laat J. Effects of UV-dechloramination of swimming pool water on the formation of disinfection by-products: A lab-scale study. Microchem J. 2014;112,34-41. DOI: 10.1016/j.microc.2013.09.014.
- [23] US EPA. Method 551 Determination of chlorination disinfection byproducts and chlorinated solvents in drinking water by liquid-liquid extraction and gas chromatography with electron-capture detection. Environmental Monitoring Systems Laboratory Office of Research and Development. Cincinnati, Ohio: US EPA; 1990. https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-06/documents/epa-551.1.pdf.
- [24] Nikolaou A, Golfinopoulos S, Kostopoulou M, Lekkas T. Determination of haloacetic acids in water by acidic methanol esterification-GC-ECD method. Water Res. 2002;36:1089-1094. DOI: 10.1016/S0043-1354(01)00300-1.

FILTRY UV JAKO PREKURSORY TWORZENIA UBOCZNYCH PRODUKTÓW CHLOROWANIA WODY BASENOWEJ

AGH Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, Katedra Kształtowania i Ochrony Środowiska

Abstrakt: Wprowadzane z osobami kąpiącymi się do wody basenowej prekursory tworzenia produktów ubocznych dezynfekcji to nie tylko wydzieliny ciała uwalniane podczas wysiłku, ale także włosy, naskórek oraz zanieczyszczenia, znajdujące się na powierzchni skóry, pochodzące ze środków do pielęgnacji ciała. Składniki kosmetyków to cała gama związków, jednak filtry UV w przypadku wody basenowej mają szczególne znaczenie. W artykule przedstawiono wyniki badań nad potencjałem tworzenia się szeregu organicznych produktów ubocznych chlorowania modelowych roztworów zawierających filtry UV: 4-metoksycynamonian 2-etyloheksylu (EHMC); 1-(4-tert-butylofenylo)-3-(4-metoksyfenylo)propano-1,3-don (BM-DBM); 3-(4-metylobenzylideno)-d-1 kamfora (4-MBC); ester 2-etyloheksylowy kwasu 2-cyjano-3,3-difenyloakrylowego (OC); 2-hydroksy-4metoksybenzofenon (BP3); ester 2-etyloheksylowy kwasu salicylowego (EHS), ester 2-etyloheksylowy kwasu 4-dimetyloaminobenzoesowego (OD-PABA). Związki te należą do różnych grup związków powszechnie używanych do ochrony skóry przed promieniowaniem słonecznym. W badaniach przeanalizowano potencjał tworzenia się następujących produktów ubocznych: trihalometanów (trichlorometan, bromodichlorometan, dibromochlorometan, tribromometan), kwasów halogenooctowych (kwas monochlorooctowy, kwas dichlorooctowy, kwas trichlorooctowy, kwas bromochlorooctowy i kwas dibromooctowy), haloacetonitryli bromochloroacetonitryl, (trichloroacetonitryl, dichloroacetonitryl, dibromoacetonitryl), haloketonów (1,1-dichloroproponon, 1,1,1-trichloropropanon) oraz wodzianu chloralu i chloropikryny. Badania prowadzono z wykorzystaniem testu na potenciał tworzenia sie produktów ubocznych w wodzie basenowej, stosując 24 h czas inkubacji próbek wody basenowej. Analiza otrzymanych wyników pozwoliła ocenić, które związki z grupy filtrów UV maja najwyższe powinowactwo do tworzenia sie halogenowych organicznych produktów chlorowania wody.

Słowa kluczowe: uboczne produkty dezynfekcji, kosmetyki, filtry UV, woda basenowa

Artykuły

Papers

2016;10(2)

Wojciech BARAN¹, Ewa ADAMEK¹, Roman ADAMCZYK¹ Mateusz CHOLEWIŃSKI¹, Joanna WILK², Alicja SZYMKIEWICZ² i Izabela SZOŁTYSEK-BOŁDYS¹

OCENA SKUTECZNOŚCI METOD OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW ZAWIERAJĄCYCH WYSOKIE STĘŻENIA LEKÓW PRZECIWINFEKCYJNYCH

THE ASSESSMENT OF THE TREATMENT EFFICIENCY OF WASTEWATER CONTAINING HIGH CONCENTRATION OF ANTI-INFECTIVES

Abstrakt: Szacuje się, że niemal 70% wyprodukowanych obecnie leków przeciwinfekcyjnych jest wykorzystywanych w hodowli zwierząt. Leki te i/lub ich metabolity są wprowadzane do środowiska wraz z odchodami zwierząt. Zwiększa to ryzyko rozprzestrzeniania się mikroorganizmów lekoopornych i stanowi poważne zagrożenie dla zdrowia ludzi. Z tego powodu obecne w odpadach leki przeciwinfekcyjne powinny być usuwane i rozkładane do substancji nieaktywnych przeciwdrobnoustrojowo. Celem pracy była ocena skuteczności wybranych procesów degradacyjnych wykorzystywanych do oczyszczania ścieków. Ocenie poddano procesy fotokatalityczne (homegeniczne i heterogeniczne), proces Fentona, elektrokoagulację, ozonowanie oraz biodegradację aerobową. Jako kryterium przyjęto efektywność degradacji oraz mineralizacji czterech wybranych leków przeciwinfekcyjnych (ampicyliny, doksycykliny, tylozyny i sulfatiazolu) oraz zmiany ekotoksyczności produktów ich degradacji. W badaniach wykorzystano technikę HPLC oraz pomiary stężeń ogólnego węgla organicznego metodą Langego. Zmiany ekotoksyczności roztworów wodnych zawierających leki i produkty ich rozkładu wyznaczano względem wyselekcjonowanych mikroorganizmów środowiskowych (test MARA[®]) oraz mikroorganizmów nieselekcjonowanych (z rzeki i z oczyszczalni ścieków).

Słowa kluczowe: leki przeciwinfekcyjne, oczyszczanie ścieków, degradacja, mineralizacja, ekotoksyczność

Wprowadzenie

Prowadzone obecnie w wielu krajach badania wskazują na wysoką frekwencję leków przeciwinfekcyjnych w wodach powierzchniowych. Jako główną przyczynę tego zjawiska przyjmuje się powszechne wykorzystywanie wymienionych leków w hodowli zwierząt. Szacuje się, że niemal 70% produkowanych leków przeciwinfekcyjnych jest wykorzystywanych w tym celu [1-6]. Przedostawanie się tych farmaceutyków do środowiska może stanowić zagrożenie dla stanu biocenoz wodnych i glebowych, zwłaszcza może sprzyjać wzrostowi populacji opornych mikroorganizmów. Dane zamieszczone w raportach DANMAP wskazują, że nie można skutecznie ograniczyć stosowania leków w rolnictwie na drodze działań administracyjnych [2]. Z tych powodów obecne w odpadach leki przeciwinfekcyjne powinny być efektywnie usuwane i rozkładane do substancji nieaktywnych przeciwdrobnoustrojowo.

Najwyższą skutecznością rozkładu substancji organicznych w ściekach cechują się technologie związane z wykorzystaniem wolnych rodników (głównie hydroksylowych,

¹ Zakład Chemii Ogólnej i Nieorganicznej, Wydział Farmaceutyczny z Oddziałem Medycyny Laboratoryjnej, Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach, ul. Jagiellońska 4, 41-200 Sosnowiec, tel. 32 364 15 62, email: bw-xxl@wp.pl

² Studenckie Koło Naukowe przy Zakładzie Chemii Ogólnej i Nieorganicznej, Wydział Farmaceutyczny z Oddziałem Medycyny Laboratoryjnej, Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach, ul. Jagiellońska 4, 41-200 Sosnowiec, tel. 32 364 15 62

Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'16, Zakopane, 5-8.10.2016

HO[•]) jako czynników utleniających. Noszą one nazwę procesów zaawansowanego utleniania (AOPs) [1, 7-9]. W badaniach związanych z usuwaniem farmaceutyków ze ścieków spośród AOPs najczęściej rozważa się stosowanie fotokatalizy (homegenicznej i heterogenicznej), reakcji Fentona oraz ozonowania. Procesy te różnią się m.in. metodą generowania wolnych rodników, tzn.:

- w fotokatalizie heterogenicznej wolne rodniki powstają na powierzchni wzbudzonego światłem fotokatalizatora, którym są najczęściej zawieszone cząstki TiO₂ TiO₂ → TiO₂(h⁺, e^{-*}) → HO[•], O₂ → HO[•], O₂ • ⁻,
- w fotokatalizie homogenicznej wolne rodniki mogą powstawać wskutek naświetlania wodnego roztworu fotosensybilizatora $Fe(OH)^{2+} \xrightarrow{hv} Fe^{2+} + HO^{\bullet}$,
- w procesie Fentona źródłem wolnych rodników jest reakcja $Fe^{2+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{3+} + HO^- + HO^{\bullet}$,
- w trakcie ozonowania w środowisku wodnym wolne rodniki powstają m.in. w reakcjach $O_3 + H_2O \longrightarrow O_2 + 2HO^{\bullet}$ lub $O_3 + OH^{-} \longrightarrow O_2^{\bullet^{-}} + HO_2^{\bullet}$.

Istnieje wiele źródeł literaturowych potwierdzających wysoką skuteczność rozkładu leków za pomocą wymienionych powyżej metod [1, 7-9]. Dane te wykazują także ich wady, do których zalicza się nieselektywność, wysoki koszt i - przede wszystkim - możliwość generowania toksycznych produktów pośrednich.

W rutynowych procesach oczyszczania ścieków powszechnie stosuje się procesy biologiczne (biodegradację z wykorzystaniem mikroorganizmów osadu czynnego) oraz koagulację. W pierwszym z wymienionych możliwy jest zarówno całkowity rozkład zanieczyszczeń (mineralizacja), jak i ich transformacja do innych, potencjalnie bardziej trwałych i toksycznych związków [10]. Z kolei koagulację nie zalicza się do metod degradacyjnych, a więc nie powoduje ona rozkładu toksycznych zanieczyszczeń. Jednak możliwe jest wprowadzanie do ścieków koagulantu, otrzymanego w wyniku procesu elektrolizy z wykorzystaniem anody wykonanej z glinu lub żelaza:

anoda:
$$\operatorname{Fe} \xrightarrow{-2e^{-}} \operatorname{Fe}^{2+} \xrightarrow{O_2} \operatorname{Fe}^{3+} \xrightarrow{H_2O} \operatorname{Fe}(OH)_3 \downarrow$$

Podczas elektrolizy możliwe są również inne reakcje elektrodowe przebiegające z udziałem zdysocjowanych składników ścieków, mogące prowadzić do ich rozkładu lub transformacji.

Celem pracy była ocena skuteczności wybranych procesów degradacyjnych stosowanych do oczyszczania ścieków. Ocenie poddano procesy fotokatalityczne (homo- i heterogeniczne), reakcję Fentona, elektrokoagulację, ozonowanie oraz biodegradację aerobową. Wymienione procesy stosuje się do degradacji leków przeciwinfekcyjnych, należących do najczęściej stosowanych w hodowli zwierząt. Podstawowym kryterium oceny była ekotoksyczność produktów powstających podczas wymienionych procesów.

Materiały i metody

W badaniach wykorzystano roztwory wybranych leków przeciwinfekcyjnych (tab. 1) w wodzie redestylowanej.

Tabela 1

Table 1

Charakterystyka badanych leków

| Characteristics of the investigated pharmaceutears | | | | | | | | | | |
|--|----------------------------|------------|---------------|----------------------------------|---|--|--|--|--|--|
| Grupa leków ¹ | Nazwa | Numer CAS | Dostawca | Czystość | Maksymalne stężenie stosowane w badaniach ² [mg/dm ³] | | | | | |
| Penicyliny | Ampicylina - sól sodowa | 69-53-4 | Sigma-Aldrich | 91,0-100,5% | 100 | | | | | |
| Makrolidy | Tylozyny winian | 1401-69-0 | Sigma-Aldrich | aktywność: ≥ 800 jednostki/mg | 200 | | | | | |
| Tetracykliny | Doksycykliny hyklat | 24390-14-5 | Sigma-Aldrich | $\geq 98\%$ | 50 | | | | | |
| Sulfonamidy | Sulfatiazol - | 144-74-1 | Sigma-Aldrich | > 99% | 300 | | | | | |

¹ Grupy leków zostały wybrane do badań na podstawie danych zamieszczonych w raporcie DANMAP [2]

² Stężenia te ustalono na podstawie oceny wrażliwości mikroorganizmów w testach ekotoksyczności [11]

Procesy fotokatalityczne prowadzono w otwartych, szklanych krystalizatorach naświetlanych za pomocą lamp UVa, o natężeniu promieniowania o długości fali (λ) < 400 nm wynoszącym 13,6 W/m². W przypadku katalizy heterogenicznej, przed naświetlaniem, do roztworu leku dodawano 0,5 g/dm³ stałego, komercyjnego katalizatora AEROXIDE[®] TiO₂ P-25. W przypadku katalizy homogenicznej jako fotosensybilizator zastosowano roztwór FeCl₃ (POCH cz.d.a.) o stężeniu 1,0 mmol/dm³. Szczegółowy opis wykonania ww. eksperymentów zamieszczono w pracy Ziemiańskiej i in. [9].

Reakcje Fentona prowadzono w roztworach zawierających - poza badanym lekiem - 1,0 mmol/dm³ FeSO₄ (POCH cz.d.a.) oraz H_2O_2 (POCH cz.d.a.) o stężeniu od 0,5 do 20 mmol/dm³. Po 30-minutowym, ciągłym mieszaniu reakcję przerywano, stosując w tym celu dodatek 1,0 mmol/dm³ NaOH. Szczegółowo przebieg eksperymentów opisano w monografii Adamczyk i in. [12].

Ozonowanie roztworów leków o naturalnym pH prowadzono w pionowym reaktorze barbotażowym o pojemności 350 cm³. W trakcie eksperymentu używano generatora ozonu DST-15 (Blue Planet) zasilanego tlenem medycznym (Linde). Objętość przepuszczonego gazu kontrolowano za pomocą gazometru wodnego. Dawkę O₃ absorbowaną przez roztwór wyznaczono po wcześniejszej kalibracji aparatury metodą miareczkowania jodometrycznego.

Elektrokoagulację prowadzono z użyciem stalowych elektrod w napowietrzanych roztworach zawierających, poza badanym lekiem, dodatek elektrolitu (100 mg/dm³ Na₂SO₄, POCH, cz.d.a.) oraz po korekcie pH do wartości 6,5-7,0. Proces elektrolizy, który poprzedzał koagulację, prowadzono przez 30 min przy napięciu 6,6-7,0 V oraz natężeniu 0,10 A/dm³. Sedymentacja osadu była wymuszona poprzez wirowanie (10 min, 4000 rpm). Leki związane z osadem były z nich uwalniane do roztworu poprzez rozpuszczenie wymienionych osadów w roztworze H_2SO_4 (POCH, cz.d.a.) o stężeniu 0,1 mol/dm³.

Obszerny opis metodyki badań procesów biodegradacyjnych zamieszczono w pracy [13]. Eksperymenty związane z niniejszą pracą były prowadzone wyłącznie w warunkach aerobowych, w odciekach uzyskanych z gleby uprawianej metodami tradycyjnymi

589

(nawożonej obornikiem), z gleby pochodzącej z ekosystemu zbliżonego do naturalnego lasu mieszanego, w osadzie czynnym i w wodzie z rzeki.

Stopień degradacji badanych leków oceniano na podstawie zmian ich stężenia wyznaczanego metodą HPLC (zastaw HPLC YOUNG LIN YL-9100 z detektorem UV-VIS) z wykorzystaniem kolumny SUPELCOSILTM LC-18. Jako fazę ruchomą stosowano układ CH₃CN z 0,1% HCOOH i H₂O z 0,1% HCOOH w gradiencie.

Jako miarę mineralizacji przyjęto zmianę wartości OWO wyznaczanych w badanych roztworach za pomocą testów kuwetowych LCK380 (HACH LANGE). Wyniki odczytywano na spektrofotometrze DR 3900 (HACH LANGE).

W celu oceny ekotoksyczności badanych leków i produktów ich rozkładu wobec mikroorganizmów posłużono się gotowym testem MARA[®]. Jest to test płytkowy polegający na równoczesnym oddziaływaniu badanych substancji na wzrost 11 różnych mikroorganizmów umieszczonych kolejno na jednej płytce. Mikroorganizmy te to: *Microbacterium* spp, *Brevundimonas diminuta*, *Citrobacter freundii*, *Comamonas testosterone*, *Enterococcus casseliflavus*, *Delftia acidovorans*, *Kurthia gibsonii*, *Staphylococcus warneri*, *Pseudomonas aurantiaca*, *Serratia rubidaea* i *Pichia anomalia* [15]. Szczegółową procedurę stosowaną w tym teście opisali Wadhia i in. [16]. Wyniki testu odczytywano po 18- i 48-godzinnej inkubacji płytek w temperaturze 30°C. Dodatkowo, korzystając z analogicznej procedury, wyznaczono toksyczność leków i produktów uzyskanych po ich degradacji względem mikroorganizmów pochodzących z silnie zanieczyszczonej rzeki (Brynicy) oraz z efluentu z oczyszczalni ścieków (Sosnowiec - Zagórze) [11]. Do analizy skanów płytek testowych wykorzystano oprogramowanie służące do wyznaczania wartości MTC (Microbial Toxic Concentration) firmy NCIMB Ltd, Szkocja.

Rezultaty i dyskusja

Rezultaty przeprowadzonych badań zestawiono w tabeli 2.

Fotokataliza heterogeniczna jest procesem, którego niewątpliwymi zaletami są trwałość fotokatalizatora (np. w formie immobilizowanej), możliwość wykorzystania energii słonecznej oraz skuteczny rozkład substancji organicznych, w tym leków. Niestety, proces fotodegradacji zachodzi z niską (< 10%) wydajnością kwantową, która dodatkowo maleje w przypadku obecności w roztworach innych zanieczyszczeń. Dodatkowo, pełna mineralizacja zanieczyszczeń wymaga zazwyczaj 4-5-krotnego wydłużenia czasu naświetlania. Jednak najbardziej istotny jest fakt, że produkty powstające podczas degradacji leków nie wykazują toksyczności względem mikroorganizmów.

Fotokatalizę homogeniczną cechuje większa prostota i potencjalnie wyższa wydajność kwantowa (< 20%). Jednak jest to metoda bardziej wrażliwa na obecność innych (poza lekami) zanieczyszczeń. Poza tym w niektórych przypadkach nie jest również możliwe uzyskanie całkowitej mineralizacji próbek [9], aczkolwiek produkty tego procesu są nietoksyczne dla mikroorganizmów testowych.

Równie dużą prostotą i skutecznością degradacji leków charakteryzuje się proces Fentona. Jego zastosowanie pozwala na uzyskanie wysokiego stopnia degradacji i mineralizacji leków przeciwinfekcyjnych, także w środowisku silnie zanieczyszczonym. Z drugiej strony, w tego typy próbkach konieczne jest użycie dużych dawek H₂O₂, co z kolei powoduje, że produkty procesu Fentona stają się toksyczne dla mikroorganizmów [12].

Klasyfikacja procesów oczyszczania ścieków zawierających leki przeciwinfekcyjne

Table 2

Tabela 2

| | Fotokataliza heterogeniczna | Fotokataliza homogeniczna | Proces Fentona | Ozonowanie | Elektrokoagulacja | Biodegradacja |
|--------------------------|--------------------------------|------------------------------|----------------|------------|-------------------|---------------|
| An | ipicyliza (pe | nicyliny) | | | | |
| Degradacja | ++ | ++ | ++ | ++ | - | ++ |
| Mineralizacja | + | +/- | ++ | - | - | +/- |
| Ekotoksyczność produktów | ++ | ++ | +/- | ++ | - | ++ |
| Doks | ycyklina (tet | racykliny) | | | | |
| Degradacja | ++ | + | ++ | ++ | +/- | ++ |
| Mineralizacja | + | +/- | ++ | + | - | + |
| Ekotoksyczność produktów | ++ | ++ | +/- | ++ | ++ | ++ |
| Sulf | fatiazol (sulfo | onamidy) | | | | |
| Degradacja | ++ | ++ | ++ | ++ | - | +/- |
| Mineralizacja | + | +/- | ++ | + | - | b.d. |
| Ekotoksyczność produktów | ++ | ++ | +/- | ++ | - | +/- |
| Ty | ylozyna (mal | crolidy) | | • | • | |
| Degradacja | ++ | ++ | ++ | ++ | - | +/- |
| Mineralizacja | + | +/- | ++ | - | - | +/- |
| Ekotoksyczność produktów | ++ | ++ | +/- | ++ | - | ++ |

Classification of treatment processes of wastewater containing antimicrobial drugs

++ - efekt bardzo dobry, + - efekt akceptowalny - - brak efektu lub efekt negatywny, +/- - efekt zależny od parametrów procesu lub stężeń reagentów, b.d. - brak danych

Efektywną metodą degradacji badanych leków przeciwinfekcyjnych, bez względu na stopień zanieczyszczenia środowiska reakcji, okazało się ozonowanie. Produkty tego procesu nie miały negatywnego wpływu na wzrost mikroorganizmów testowych, mimo że stopień mineralizacji leków uzyskany w trakcie badań był zazwyczaj niski (~10%). Istotnym problemem występującym podczas ozonowania jest konieczność stosowania nadmiaru O_3 w ilościach od kilku do kilkunastokrotnie większych względem degradowanych leków.

Proces elektrokoagulacji z wykorzystaniem żelaznej anody okazał się bardzo skuteczną metodą usuwania doksycykliny ze ścieków. Związek ten był głównie współstrącany w postaci połączeń ze związkami żelaza, jednak podczas długotrwałej elektrolizy zachodziła również jego częściowa degradacja. Produkty tego procesu były prawdopodobnie nietoksyczne dla badanych mikroorganizmów. W przypadku pozostałych leków przeciwinfekcyjnych proces elektrokoagulacji okazał się nieefektywny. Nie zaobserwowano ani ich strącania, ani degradacji spowodowanej elektrolizą. Jak już wspomniano, ścieki najczęściej oczyszcza się z wykorzystaniem metod biologicznych. Efekt takiego procesu często zależy od stężenia wyjściowego leku, czasu adaptacji i/lub wrażliwości organizmów biorących udział w biodegradacji. Przykładowo, czas półtrwania tylozyny (o stężeniu wyjściowym 200 mg/dm³) w odciekach gleby uprawnej był ponad 70 razy dłuższy niż w próbkach osadu czynnego zawierających dodatek tego leku (o stężeniu wyjściowym 80 mg/dm³) [13]. Jeżeli zachodził proces biodegradacji, to powstałe produkty nie były toksyczne dla mikroorganizmów testowych. Wyjątek stanowił sulfatiazol, którego biodegradacja następowała bardzo powoli, a produktem był najprawdopodobniej sulfanilamid. Jednak w opinii wielu badaczy nawet skuteczny proces biologiczny nie zlikwiduje zagrożenia związanego z przeniesieniem generowanej w środowisku lekooporności na ludzkie patogeny [16].

Wniosek

Przyjmując za podstawowe kryterium klasyfikacji metod oczyszczania ścieków z leków przeciwinfekcyjnych skuteczność usuwania z nich wymienionych farmaceutyków oraz generowanego przez nie zagrożenia, elektrokoagulacja i biodegradacja mogą być uznane jako nieefektywne metody. W przypadku procesu Fentona jego efektywność zależała głównie od precyzji doboru dawek reagentów. Niemniej jednak najistotniejsze wydaje się to, że we wszystkie badanych procesach AOPs możliwe było usunięcie ekotoksyczności roztworów zawierających te leki bez konieczności przeprowadzenia ich mineralizacji.

Podziękowania

Badania były finansowane z grantu NCN nr UMO-2011/03/D/NZ7/01684.

Literatura

- [1] Le-Minh N, Khan SJ, Drewes JE, Stuetz RM. Water Res. 2010;44:4295-4323. DOI: 10.1016/j.watres.2010.06.020
- [2] DANMAP 2012 Use of antimicrobial agents and occurrence of antimicrobial resistance in bacteria from food animals, food and humans in Denmark. http://www.danmap.org/Downloads/~/media/ Projekt%20sites/Danmap/DANMAP%20reports/DANMAP%202012/Danmap_2012.ashx.
- [3] Al Aukidy M, Verlicchi P, Jelic A, Petrovic M, Barceló D. Sci Total Environ. 2012;438:15-25. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2012.08.061
- [4] Zuccato E, Castiglioni S, Bagnati R, Melis M, Fanelli R. J Hazard Mater. 2010;179:1042-1048. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.03.110.
- [5] Gros M, Petrović M, Barceló D. Environ Toxicol Chem. 2007;26:1553-1562. DOI: 10.1897/06-495R.1.
- [6] Lucas D, Badia-Fabregat M, Vicent T, Caminal G, Rodríguez-Mozaz S, Balcázar JL, et al. Chemosphere. 2016;152:301-308. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.02.113.
- [7] Rozas O, Contreras D, Mondaca A, Perez-Moyac M, Mansilla D. J Hazard Mater. 2010;177:1025-1030. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.01.023.
- [8] Michael I, Rizzo L, McArdell CS, Manaia CM, Merlin C, Schwartz T, et al. Water Res. 2013;47:984-985. DOI: 10.1016/j.watres.2012.11.027.
- [9] Ziemiańska J, Baran W, Adamek E, Makowski A, Sobczak A. Proc ECOpole. 2012;6:91-97. DOI: 10.2429/proc.2012.6(1)012.
- [10] Coats JR. Chemtech. 1993;23:25-29.
- [11] Baran W, Adamek E, Sobczak A. Proc ECOpole. 2015;9:533-540. DOI: 10.2429/proc.2015.9(2)062.
- [12] Adamczyk R, Cholewiński M, Wilk J, Baran W, Adamek E. Mikrobiologia oraz metody analityczne w nauce. Lublin: Wydawnictwo Tygiel; 2016:108-128.

- [13] Adamek E, Baran W, Szołtysek-Bołdys I, Sobczak A. Proc ECOpole. 2015;9:155-162. DOI: 10.2429/proc.2015.9(1)020.
- [14] Bi Fai P, Grant A. Ecotoxicology. 2010;19:1626-1633. DOI: 10.1007/s10646-010-0548-2.
- [15] Wadhia K, Dando T, Thompson KC. J Environ Monit. 2007;9:953-958. DOI:10.1039/b704059h.
- [16] Kemper N. Ecol Indic. 2008;8:1-13. DOI: 10.1016/j.ecolind.2007.06.00.

THE ASSESSMENT OF THE TREATMENT EFFICIENCY OF WASTEWATER CONTAINING HIGH CONCENTRATION OF ANTI-INFECTIVES

Medical University of Silesia in Katowice

Abstract: It is estimated that nearly 70% of the produced anti-infectives are used in animal husbandry. These drugs and/or their metabolites are released into the environment with the faeces of animals. It may increase the risk of the spread of drug-resistant microbes and can pose a serious threat to human health. Therefore, the anti-infectives residuals present in wastes should be removed and decomposed to substances having no antimicrobial activity. The aim of our study was to assess the efficiency of the selected degradation processes, *i.e.* the photocatalytic processes (homogeneous and heterogeneous), the Fenton's process, the electrocoagulation, the ozonolysis and the aerobic biodegradation, used in wastewater treatment. The degradation and mineralization levels of four anti-infectives drugs (*i.e.*, ampicillin, doxycycline, tylosin and sulfathiazole) and changes in the ecotoxicity of their degradation products have been used as criteria for the assessment. HPLC technique and a measurement of total organic carbon (TOC) concentrations (Lange's method) were used in the experiments. Changes in the ecotoxicity of aqueous solutions containing anti-infectives drugs and their degradation products method in relation to the selected environmental microorganisms (MARA[®] assay) and unselected microorganisms (from rivers and wastewater treatment plants).

Keywords: anti-infectives drugs, wastewater treatment, degradation, mineralization, ecotoxicity

Robert BICZAK¹, Barbara PAWŁOWSKA¹, Arkadiusz TELESIŃSKI², Michał STRĘK² Maciej PŁATKOWSKI² i Martyna ŚNIOSZEK²

TOKSYCZNOŚĆ IMIDAZOLIOWYCH CIECZY JONOWYCH Z ANIONEM ZAWIERAJĄCYM FLUOR DLA WYBRANYCH GATUNKÓW CHWASTÓW

TOXICITY OF IMIDAZOLIUM IONIC LIQUIDS WITH THE ANION CONTAINING FLUORINE FOR SOME WEED SPECIES

Abstrakt: Jednymi z najbardziej rozpowszechnionych i najczęściej badanych cieczy jonowych są imidazoliowe ciecze jonowe. Część z tych związków, tj. heksafluorofosforany czy tetrafluoroborany, zawiera w swej budowie fluor, który może wykazywać bardzo niekorzystny wpływ na środowisko. Ze względu na duże zainteresowanie tymi związkami niezbędne jest określenie ich wpływu na środowisko. Ze względu na duże zainteresowanie tymi związkami niezbędne jest określenie ich wpływu na środowisko, w tym na różne gatunki roślin wyższych. Roślinami szeroko rozpowszechnionymi na całym świecie są chwasty. W niniejszej pracy dokonano oceny wpływu tetrafluoroboranu 1-butylo-2,3-dimetyloimidazoliowego [BMMIM][BF4] i heksafluorofosforanu 1-butylo-2,3-dimetyloimidazoliowego [BMMIM][BF4] i heksafluorofosforanu 1-butylo-2,3-dimetyloimidazoliowego [BMMIM][PF6], zastosowanych w formie oprysku, na trzy popularne gatunki chwastów: żółtlicę drobnokwiatową (*Galinsoga parviflora* Cav.), szczaw zwyczajny (*Rumex acetosa* L.) oraz komosę białą (*Chenopodium album* L.). W wyniku przeprowadzonych badań okazało się, że [BMMIM][PF6] najsilniejsze działanie wykazywał w stosunku do roślin komosy białę, natomiast rośliną najbardziej wrażliwą na działanie [BMMIM][BF4] o kazał się szczaw zwyczajny. Żółtlica drobnokwiatowa była rośliną o największej tolerancji na badane ciecze jonowe. ILs powodowały inhibicję wzrostu roślin i ich korzeni, wzrost zawartości suchej masy oraz spadek zawartości barwników asymilacyjnych w liściach badanych chwastów. Wszystkie zaobserwowane zmiany w dużym stopniu były uzależnione od zastosowanego stężenia cieczy jonowych.

Słowa kluczowe: toksyczność, właściwości chwastobójcze, ciecze jonowe, barwniki fotosyntetyczne, sucha masa

Wprowadzenie

Ciecze jonowe (ILs) to grupa związków, która od wielu lat cieszy się dużym zainteresowaniem wśród naukowców na całym świecie. Dzięki możliwości projektowania tych substancji w taki sposób, aby uzyskać związki o pożądanych właściwościach, znalazły one zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu, tj. synteza chemiczna czy analiza chemiczna, elektrochemia, biotechnologia, nanotechnologia czy przemysł farmaceutyczny [1-3]. W 2011 roku opisano po raz pierwszy nową grupę cieczy jonowych wykazujących pożądane właściwości herbicydowe, zwanych herbicydowymi cieczami jonowymi (HILs). HILs są to związki zawierające w swoim składzie anion o już znanych właściwościach herbicydowych, tj. pochodne kwasów fenoksyoctowych (MCPA, 2,2-D), glifosat czy kwas benzoesowy (Dicamba). Badacze twierdzą, że związki te dzięki swoim doskonałym właściwościom mogą stanowić alternatywę dla obecnie stosowanych środków chwastobójczych [4].

Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'16, Zakopane, 5-8.10.2016

¹ Wydział Matematyczno-Przyrodniczy, Akademia im. Jana Długosza w Częstochowie, al. Armii Krajowej13/15, 42-200 Częstochowa, email: b.pawlowska@ajd.czest.pl; r.biczak@ajd.czest.pl

² Wydział Kształtowania Środowiska i Rolnictwa, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, ul. J. Słowackiego 17, 71-434 Szczecin, email: arkadiusz.telesinski@zut.edu.pl, maciej.platkowski@zut.edu.pl, michal.strek@zut.edu.pl, martyna.snioszek@zut.edu.pl

Szerokie możliwości zastosowania cieczy jonowych powodują, że związki te mogą przedostać się do środowiska i zanieczyścić je. Wysoka rozpuszczalność w wodzie i niska lotność ILs sprawiają, że sole te mogą być akumulowane m.in. w zbiornikach wodnych, powodując zanieczyszczenie wód [3]. ILs mogą również dostawać się do gleb i być zaadsorbowane przez koloidy glebowe, powodując zanieczyszczenie również tego środowiska. Należy jednocześnie pamiętać, że wody i gleba to środowisko życia wielu organizmów żvwvch oraz roślin [5]. Dostrzegajac zagrożenie wvnikajace z zanieczyszczenia środowiska przez ciecze jonowe, wielu badaczy podjęło tematykę dotyczącą określenia toksyczności cieczy jonowych dla różnych jego elementów. Na chwile obecną dostępnych jest mnóstwo prac donoszących o toksyczności różnych cieczy jonowych dla mikroorganizmów, glonów, grzybów, roślin wyższych, bezkręgowców i kręgowców [6-11].

Do roślin występujących licznie i praktycznie w każdym dostępnym miejscu na kuli ziemskiej należą chwasty. Chwastami powszechnymi w Polsce i w innych rejonach Europy, jak również świata, są żółtlica drobnokwiatowa (*Galinsoga parviflora* Cav.), szczaw zwyczajny (*Rumex acetosa* L.) i komosa biała (*Chenopodium album* L.), zwana popularnie lebiodą. Pomimo że chwasty te należą do różnych rodzin taksonomicznych, to zajmują podobne siedliska i cechuje je doskonała umiejętność zasiedlania nawet obcych im środowisk i przystosowywania się do panujących tam warunków [12].

Duże rozpowszechnianie chwastów i ich bardzo liczne występowanie na świecie może czynić je doskonałymi wskaźnikami zanieczyszczenia środowiska. Ponadto szybki rozwój tych roślin powoduje, że mogą one stanowić obiekt badań m.in. wpływu związków chemicznych na rośliny. Dlatego tak ważne jest, aby określić, jaki wpływ poszczególne związki chemiczne mogą wywierać na te chwasty. W pracy podjęto próbę oceny imidazoliowych cieczy anionem wpływu jonowych Z tetrafluoroboranowym i heksafluorofosforanowym, zastosowanych w formie oprysku, na żółtlicę drobnokwiatową, komose białą i szczaw zwyczajny. W celu zbadania wpływu ILs na chwasty, poza oceną wizualną roślin, dokonano również określenia inhibicji wzrostu części nadziemnych roślin i ich korzeni, zawartości suchej masy oraz oznaczono zawartość wszystkich barwników asymilacyjnych. Wybór do badań cieczy jonowych z anionem zawierającym atom fluoru związany był z doniesieniami literaturowymi na temat wysokiej toksyczności dla roślin wyższych związków chemicznych zawierających w swojej budowie fluor [13]. Określenie fitotoksyczności badanych ILs może być w przyszłości wykorzystane do projektowania nowych związków o właściwościach chwastobójczych, które jednocześnie nie będą toksyczne dla innych elementów środowiska przyrodniczego i będą mogły stanowić alternatywę dla obecnie stosowanych środków ochrony roślin.

Materiały i metody

Związki chemiczne

Ciecze jonowe wykorzystane w badaniach, tj.: tetrafluoroboran 1-butylo-2,3dimetyloimidazoliowy [BMMIM][BF₄] (czystość \geq 97%) i heksafluorofosforan 1-butylo-2,3-dimetyloimidazoliowy [BMMIM][PF₆] (czystość \geq 97%), zakupione zostały w Sigma-Aldrich Chemical Co. Struktury chemiczne badanych imidazoliowych cieczy jonowych przedstawiono na rysunku 1.



Badania fitotoksyczności cieczy jonowych

Eksperyment wazonowy dotyczący oznaczenia potencjalnych właściwości fitotoksycznych [BMMIM][BF₄] i [BMMIM][PF₆] został przeprowadzony w hali wegetacyjnej Zakładu Biochemii i Ekotoksykologii Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie.

Do plastikowych doniczek o średnicy 90 mm zawierających 250 g gleby wysiano jednakowa ilość (określona w sposób wagowy) nasion żółtlicy drobnokwiatowej (Galinsoga parviflora Cav.), komosy białej (Chenopodium album L.) i szczawiu zwyczajnego (Rumex acetosa L.). Gleba użytą w doświadczeniu był piasek gliniasty lekki o zawartości frakcji < 0.02 mm około 11%, wegla organicznego + 8,5 g kg⁻¹ i pH(KCl) równym 5,9. Po 3 tygodniach od wschodów rośliny zostały opryskane roztworami badanvch ILs. Zwiazki do oprysków zostały użvte w postaci roztworów wodno-alkoholowych o stężeniach 0,5, 1,0 i 2,0%. W analogiczny sposób przygotowano również próby kontrolne, które opryskano roztworem wodno-alkoholowym bez dodatku cieczy jonowych.

Badania prowadzone były przez 14 dni od momentu oprysku. Przez cały okres badań utrzymywano stałą wilgotność podłoża na poziomie wymaganym dla roślin (70% ppw), stałą temperaturę 20 $\pm 2^{\circ}$ C i stałe oświetlenie na poziomie 170 µmol m⁻² s⁻¹ w systemie 16 h dzień/8 h noc.

Jako wskaźnik toksyczności badanych związków posłużyła ocena wizualna zahamowania wzrostu, powstałych uszkodzeń czy usychania badanych gatunków chwastów, co zostało udokumentowane w postaci zdjęć cyfrowych przedstawionych w niniejszej pracy. Oznaczono również zawartość chlorofili i karotenoidów w liściach badanych chwastów oraz inhibicję wzrostu tych roślin i ich korzeni.

Oznaczenie inhibicji wzrostu części nadziemnych roślin i ich korzeni

W 14 dniu od oprysku dokonano pomiaru długości części nadziemnych roślin i ich korzeni. Inhibicję wzrostu części nadziemnych roślin i ich korzeni określono jako różnicę pomiędzy długością części nadziemnych (lub korzeni) roślin kontrolnych a długością części nadziemnych (lub korzeni) roślin poddanych działaniu ILs w określonym stężeniu x 100%. Otrzymane wyniki wyrażono w procentach.

Oznaczanie zawartości barwników asymilacyjnych i suchej masy w roślinach

Zawartość barwników fotosyntetycznych oznaczano metodą spektroskopową zgodnie ze sposobem opisanym przez Oren i in. [14]. Zawartość chlorofilu *a*, chlorofilu *b* i karotenoidów oznaczono poprzez pomiar absorbancji przy długości fali 470, 647 i 664 nm. Zawartość pigmentów fotosyntetycznych wyrażono w mg g⁻¹ świeżej masy (św.m.).

Zawartość suchej masy oznaczono metodą suszarkowo-wagową [15], prowadząc suszenie około 1 g świeżej masy roślin w temp. 105°C do uzyskania stałej masy. Zawartość suchej masy podano w g/g św.m.

Analiza statystyczna

Wyniki badań poddano analizie statystycznej przy użyciu pakietu oprogramowania statystycznego Statistica v. 12.5 (StatSoft, Inc., Kraków, Polska). Dane z trzech pomiarów poddano analizie wariancji - ANOVA, jednorodne grupy obliczano za pomocą testu Tukeya z p < 0.05. Prezentowane w tabelach dane są średnią ± odchylenie standardowe z 3 powtórzeń dla każdego stężenia związku.

Wyniki i dyskusja

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań można stwierdzić, że wykorzystane w eksperymencie ciecze jonowe wykazują fitotoksyczność w stosunku do żółtlicy drobnokwiatowej, komosy białej i szczawiu zwyczajnego tym większą, im wyższe zostało zastosowane stężenie związku. Rośliną najbardziej odporną na działanie badanych związków okazała się żółtlica drobnokwiatowa. Przeprowadzenie oprysku wszystkimi roztworami [BMMIM][PF₆] prowadziło do całkowitego zasychania roślin komosy białej, podczas gdy szczaw zwyczajny okazał się rośliną najbardziej wrażliwą na oprysk [BMMIM][BF₄]. Po zastosowaniu tej soli w stężeniu najwyższym (2,0%) uschła większość roślin szczawiu (rys. 2).

Obserwacje dokonane na podstawie wyglądu roślin znalazły potwierdzenie w wartościach inhibicji wzrostu części nadziemnych chwastów i ich korzeni. Należy stwierdzić, że im wyższe zostały zastosowane stężenia roztworów obu badanych ILs, tym większą obserwowano inhibicję wzrostu części nadziemnych roślin. Nie stwierdzono natomiast większych zmian inhibicji długości korzeni chwastów po zastosowaniu niższych stężeń obu cieczy jonowych, wyższe stężenia związków powodowały jednak wyraźną inhibicję tego biomarkera fitotoksyczności (rys. 3).



- Rys. 2. Reakcja chwastów na oprysk roztworami [BMMIM][BF4] i [BMMIM][PF6] o stężeniu 0,5, 1,0 i 2,0% w 14 dniu prowadzenia badań
- Fig. 2. The weeds reaction on spray solutions $[BMIM][BF_4]$ and $[BMIM][PF_6]$ at a concentration of 0.5, 1.0 and 2.0% at 14 days of research

Wyniki uzyskane w omawianym eksperymencie znalazły potwierdzenie we wcześniejszych pracach dotyczących toksyczności tetrafluoroboranów

i heksafluorofosforanów dla roślin wyższych [16]. Cho i in. [17] uszeregowali toksyczność imidazoliowych ILs dla fitoplanktonu *Selenstrum capricornutum* wg schematu: $SbF_6^- > PF_6^- > BF_4^- > CF_3SO_3^- > C_8H_{17}OSO_3^- > Br^- = Cl^-$. Ponadto związki zawierające w swej budowie anion PF_6^- są uznawane za wysoce toksyczne dla środowiska glebowego, gdyż w wyniku ich hydrolizy powstaje wysoce toksyczny jon fluorkowy [13]. Elloumi i in. [18], Saleem i in. [19], Jha i in. [20] określili toksyczność fluoru odpowiednio dla sadzonek migdałowca, dwóch odmian pomidora, cebuli oraz soi. Wszyscy ww. autorzy wykazali toksyczny wpływ fluoru na badane rośliny przy jego zbyt wysokim poziomie w podłożu.



Rys. 3. Inhibicja wzrostu części nadziemnych roślin (a) i korzeni (b) szczawiu, żółtlicy drobnokwiatowej, komosy białej i szczawiu zwyczajnego poddanych działaniu [BMMIM][BF4] i [BMMIM][PF6] (n = 3). Wartości oznaczone tymi samymi literami nie różnią się statystycznie przy p < 0,05</p>

Fig. 3. Inhibition of growth plant (a) and root (b) gallant soldier, white goosefoot and common sorrel exposed to [BMMIM][BF₄] and [BMMIM][PF₆] (n = 3). Values denoted by the same letters do not differ statistically at p < 0.05

W prezentowanych badaniach [BMMIM][BF₄] wykazywał najsilniejsze działanie na rośliny szczawiu zwyczajnego, natomiast [BMMIM][PF₆] był wysoce toksyczny dla komosy białej. Saleem i in. [19] również uzależniają toksyczny wpływ fluoru od gatunku i odmiany rośliny. Biczak i in. [21] w swojej pracy dowodzą ponadto, że tetrafuoroborany z różną długością łańcucha przy kationie imidazoliowym wykazują toksyczne działanie dla jęczmienia jarego, rzodkiewki zwyczajnej, komosy białej, szczawiu zwyczajnego i żółtlicy drobnokwiatowej, które uzależnione było w dużym stopniu od zastosowanego stężenia związków, gatunku rośliny oraz ilości atomów w alkilowym podstawniku. Wielu badaczy [6, 7, 11, 22] dowodzi ponadto, że niskie stężenia ILs mogą działać stymulująco na wzrost roślin, natomiast wysokie stężenia tych związków powodują praktycznie liniowy spadek plonu, długości pędów roślin i ich korzeni.

W przeprowadzonych badaniach określono również wpływ badanych ILs na zawartość suchej masy w liściach chwastów. Żaden z badanych związków nie prowadził do istotnych zmian zawartości suchej masy u żółtlicy drobnokwiatowej, podczas gdy zastosowanie [BMMIM][BF₄] w stężeniu 1 i 2% spowodowało znaczny wzrost poziomu suchej masy w liściach komosy białej w stosunku do obiektów kontrolnych. Niezależnie od zastosowanego stężenia [BMMIM][BF₄] spowodował również wzrost zawartości suchej masy w liściach szczawiu zwyczajnego, a obserwowane zmiany były skorelowane z zastosowanym stężeniem cieczy jonowej. Po dokonaniu oprysku roztworami

[BMMIM][PF₆] roślin szczawiu zwyczajnego stwierdzono statystycznie udowodniony wzrost poziomu suchej masy w liściach tej rośliny jedynie po zastosowaniu najwyższego steżenia tej soli (tab. 1).

Tabela 1

Zawartość suchej masy w liściach żółtlicy drobnokwiatowej, szczawiu zwyczajnego i komosy białej po 14 dniach od oprysku roztworami 0,5, 1,0 i 2,0% [BMMIM][BF₄] i [BMMIM][PF₆] (średnia ±odch.stand, n = 3). Wartości oznaczone tymi samymi literami w kolumnie nie różnią się statystycznie przy p < 0.05

Table 1

The dry weight content in gallant soldier, common sorrel and white goosefoot leaves after 14 days after spraying the solutions of 0.5, 1.0 and 2.0% [BMMIM][BF₄] and [BMMIM][PF₆]. Values denoted by the same letters in the columns do not differ statistically at p < 0.05

| Gatunek | Podzoj II s | | Stężenie ILs | | | | |
|---------------|---------------------------|---------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|--|--|
| rośliny | Kouzaj ILS | 0 (Kontrola) | 0,5% | 1,0% | 2,0% | | |
| G. parviflora | [BMMIM][BF ₄] | 0 1721+0 0022b | 0,1765±0,0029 ^b | $0,1861\pm0,0048^{a}$ | 0,1852±0,0026 ^a | | |
| | [BMMIM][PF ₆] | 0,1721±0,0022 | 0,1738±0,0020 ^a | $0,1656\pm0,0002^{b}$ | $0,1651\pm0,0020^{b}$ | | |
| R. acetosa | [BMMIM][BF ₄] | 0 1225 10 0055 | 0,1375 ^b | 0,2727 ^a | - | | |
| | [BMMIM][PF ₆] | 0,1225±0,0055 | 0,1231±0,0019 ^b | 0,1292±0,0031 ^b | 0,1527 ^a | | |
| C.album | [BMMIM][BF ₄] | $0.1158\pm0.0007^{\circ}$ | 0,1160±0,001° | 0,1324±0,0004 ^b | 0,1441±0,0002 ^a | | |
| | [BMMIM][PF ₆] | 0,1136±0,0007 | - | - | - | | |

O podobnym wzroście zawartości suchej masy u roślin poddanych oddziaływaniu różnych związków chemicznych, w tym cieczy jonowych, donoszą także Matusiak i in. [23] oraz Biczak i in. [5, 21]. Liu i in. [22] zaobserwowali natomiast spadek zawartości liściach bobu poddanego działaniu chlorku suchei masv W 1-butvlo-3metyloimidazoliowego. Uzyskane w cytowanych badaniach rozbieżności rezultatów wynikają najprawdopodobniej z różnic gatunkowych badanych roślin. Jedne rośliny reagują bowiem na stres wywołany m.in. kontaktem ze związkami chemicznymi spadkiem zawartości suchej masy, a inne wręcz odwrotnie - jej wyraźnym wzrostem.

Związkami niezbędnymi do prowadzenia procesu fotosyntezy i w konsekwencji do właściwego funkcjonowania i rozwoju roślin są barwniki fotosyntetyczne, w skład których wchodzą m.in. chlorofile i karotenoidy. U roślin wyższych są one zlokalizowane w chloroplastach. Barwniki te tworzą ogromne kompleksy z białkami, które odpowiadają za pochłanianie energii i przenoszenie elektronów w błonach tylakoidów. Największe z tych kompleksów to fotoukłady PSI i PSII. Karotenoidy chronią ponadto układy fotosyntetyczne przed nadmiarem energii, rozpraszając ją. Ze względu na tak olbrzymią rolę, jaką pełnią te barwniki w funkcjonowaniu roślin, niezbędne jest oznaczenie ich poziomu w roślinach poddanych działaniu wielu czynników abiotycznych, w tym związków chemicznych.

Przeprowadzone badania niezbicie dowodzą, że badane ILs powodują spadek zawartości chlorofilu a, chlorofilu b, chlorofilu całkowitego i karotenoidów w liściach chwastów w stosunku do obiektów kontrolnych. Nie obserwowano natomiast liniowych korelacji wartości stosunku chlorofilu a do chlorofilu b oraz chlorofilu całkowitego do karotenoidów (tab. 2).

Wyniki uzyskane w przeprowadzonym eksperymencie znajdują potwierdzenie w dostępnej literaturze. Ma i in. [24], Zhang i in. [25], Liu i in. [22], Herman i in. [26], Wang i in. [27], Biczak i in. [16] oraz Biczak [21] donoszą o wręcz liniowym spadku

zawartości barwników asymilacyjnych w liściach badanych roślin pod wpływem czwartorzędowych soli amoniowych (CSA) oraz cieczy jonowych.

Tabela 2

Zawartość barwników asymilacyjnych [mg/g św.m.] w liściach żółtlicy drobnokwiatowej, szczawiu zwyczajnego i komosy białej opryskanych roztworami [BMMIM][BF₄] i [BMMIM][PF₆] o stężeniach 0,5, 1,0 i 2,0% (średnia \pm odch. stand., n = 3). Wartości oznaczone tymi samymi literami w kolumnie nie różnią się statystycznie przy p < 0,05

Table 2

Photosynthetic pigments content [mg/g FW] in gallant soldier, common sorrel and white goosefoot leaves sprayed with solutions of [BMMIM][BF₄] and [BMMIM][PF₆] at concentrations of 0.5, 1.0 and 2 0% (mean \pm SD, n = 3). Values denoted by the same letters in the columns do not differ statistically at p < 0.05

| | | Barwniki asymilacyjne [mg/g św.m.] | | | | | | | |
|---------------------------|------|---|---------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------|--------------------------|--|--|
| Stężenie IL | s | Chla | Chlb | Car | Chla+Chlb | Chla/Chlb | Chla+b/car | | |
| | | Żółtlica drobnokwiatowa (Galinsoga parviflora Cav.) | | | | | | | |
| | 0 | $0,729\pm0,006^{a}$ | $0,226\pm0,002^{a}$ | $0,209\pm0,002^{a}$ | $0,955\pm0,009^{a}$ | 3,224±0,010 ^b | 4,568±0,021 ^a | | |
| [BMMIM][BF4] | 0,5% | $0,736\pm0,028^{a}$ | $0,240\pm0,008^{a}$ | $0,213\pm0,007^{a}$ | $0,976\pm0,036^{a}$ | 3,069±0,034° | 4,576±0,007 ^a | | |
| | 1,0% | 0,680±0,033 ^{ab} | $0,223\pm0,009^{a}$ | 0,199±0,010 ^{ab} | 0,903±0,042 ^{ab} | 3,056±0,024° | $4,547\pm0,029^{a}$ | | |
| | 2,0% | $0,642\pm0,024^{b}$ | 0,191±0,009 ^b | $0,189\pm0,007^{b}$ | 0,833±0,033 ^b | $3,361\pm0,025^{a}$ | 4,410±0,042 ^b | | |
| | 0,5% | 0,645±0,021 ^b | 0,216±0,008 ^{ab} | 0,193±0,005 ^b | 0,861±0,029 ^b | 2,993±0,036 ^b | 4,454±0,051 ^b | | |
| [BMMIM][PF ₆] | 1,0% | 0,657±0,021 ^{bc} | $0,198\pm0,009^{b}$ | $0,186\pm0,006^{b}$ | 0,855±0,029 ^b | $3,327\pm0,084^{a}$ | 4,604±0,036 ^a | | |
| | 2,0% | 0,603±0,022 ^c | $0,200\pm0,007^{b}$ | $0,185\pm0,006^{b}$ | $0,803\pm0,029^{b}$ | $3,005\pm0,033^{b}$ | 4,345±0,006° | | |
| | | Szczaw zwyczajny (Rumex acetosa L.) | | | | | | | |
| | 0 | $0,819{\pm}0,003^{a}$ | $0,266\pm0,004^{a}$ | $0,214\pm0,001^{a}$ | $1,085\pm0,005^{a}$ | $3,080\pm0,045^{a}$ | $5,080\pm0,007^{a}$ | | |
| DAMMINIDE 1 | 0,5% | $0,744\pm0,020^{b}$ | 0,226±0,019 ^b | $0,198\pm0,011^{a}$ | 0,970±0,024 ^b | 3,304±0,055 ^a | 4,903±0,027 ^a | | |
| | 1,0% | 0,683±0,011° | 0,205±0,004 ^b | 0,178±0,003 ^b | $0,888 \pm 0,014^{\circ}$ | 3,332±0,053 ^a | 4,980±0,026 ^a | | |
| | 2,0% | - | - | - | - | - | - | | |
| | 0,5% | 0,784±0,010 ^{ab} | $0,228\pm0,002^{b}$ | $0,209\pm0,002^{a}$ | $1,012\pm0,016^{b}$ | $3,486\pm0,050^{a}$ | 4,833±0,042° | | |
| [BMMIM][PF ₆] | 1,0% | $0,817\pm0,017^{a}$ | $0,273\pm0,008^{a}$ | $0,211\pm0,005^{a}$ | $1,090\pm0,025^{a}$ | 2,994±0,036 ^b | $5,178\pm0,018^{a}$ | | |
| | 2,0% | 0,748±0,022 ^b | $0,238\pm0,005^{b}$ | $0,188\pm0,005^{b}$ | $0,986\pm0,028^{b}$ | $3,144\pm0,023^{a}$ | $5,238\pm0,034^{a}$ | | |
| | | | Kome | osa biała (<i>Che</i> r | nopodium albu | <i>m</i> L.) | | | |
| | 0 | $1,290\pm0,005^{a}$ | $0,348\pm0,002^{a}$ | $0,314\pm0,001^{a}$ | $1,638\pm0,029^{a}$ | $3,710\pm0,004^{a}$ | $5,214\pm0,020^{a}$ | | |
| DMMIMIDE 1 | 0,5% | 0,979±0,004 ^b | 0,275±0,001 ^b | $0,246\pm0,001^{b}$ | 1,253±0,005 ^b | 3,565±0,007 ^b | 5,098±0,038 ^b | | |
| | 1,0% | 0,800±0,011° | $0,226\pm0,004^{\circ}$ | $0,214\pm0,002^{\circ}$ | 1,026±0,015° | $3,543\pm0,018^{b}$ | 4,784±0,034° | | |
| | 2,0% | $0,768\pm0,002^{d}$ | $0,209\pm0,002^{d}$ | 0,203±0,001 ^d | $0,977\pm0,004^{d}$ | 3,672±0,036 ^b | 4,803±0,024 ^c | | |
| | 0,5% | - | - | - | - | - | - | | |
| [BMMIM][PF ₆] | 1,0% | - | - | - | - | - | - | | |
| | 2.0% | - | - | - | - | - | - | | |

Chl *a* - chlorofil a, Chl *b* - chlorofil b, chl a+b - chlorofil *a* + chlorofil *b*, car - karotenoidy, a/b - chlorofil *a*/chlorofil *b*, chl a+b/car - (chlorofil *a* + chlorofil *b*)/karotenoidy

Z badań prowadzonych przez wielu naukowców na całym świecie wynika, że kontakt ze związkami chemicznymi powoduje u roślin stres oksydacyjny, którego efektem jest nadprodukcja reaktywnych form tlenu (RFT), które przyczyniają się do uszkodzenia membran chloroplastów. Prowadzi to do zaburzenia syntezy chlorofili, a przede wszystkim chlorofilu *a*, czego efektem jest przedwczesne starzenie się roślin. Inhibitujący wpływ badanych ILs na zawartość barwników asymilacyjnych w liściach chwastów może wynikać ponadto z toksyczności fluoru dla roślin, który ma ujemny wpływ na procesy asymilacji i fotosyntezę, czego powodem jest m.in. degradacji struktury chloroplastu. Następuje wówczas inhibicja syntezy pigmentu oraz spadek zawartości chlorofilu [13]. Stwierdzony

w niniejszej pracy spadek zawartości karotenoidów, które stanowią podobnie jak askorbiniany, zredukowany glutation czy tokoferol podstawową linię obrony fotosystemów PSI i PSII przeciwko ROS, również świadczy o szkodliwym wpływie badanych na wzrost i rozwój wybranych gatunków chwastów [28-30].

Podsumowanie i wnioski

Wyniki przeprowadzonych badań dotyczących określenia toksyczności dwóch imidazoliowych cieczy jonowych - $[BMMIM][BF_4]$ i $[BMMIM][PF_6]$ - zastosowanych w formie oprysku pozwalają stwierdzić, że są to związki wykazujące fitotoksyczność w stosunku do trzech popularnych gatunków chwastów: żółtlicy drobnokwiatowej, komosy białej i szczawiu zwyczajnego. Roślina najbardziej odporna na działanie badanych ILs okazała być żółtlica drobnokwiatowa. anionem sie Ciecz ionowa z heksafluorofosforanowym $[BMMIM][PF_6]$ najsilniejsze działanie wykazała w stosunku do komosy białej, natomiast [BMMIM][BF₄] okazał się być najbardziej toksyczny dla roślin szczawiu zwyczajnego. Oba związki prowadziły do zasychania tych roślin. Efektem działania badanych związków była również inhibicja długości części nadziemnych roślin i ich korzeni, wzrost zawartości suchej masy oraz spadek zawartości barwników asymilacyjnych. Zaobserwowane zmiany były w dużym stopniu uzależnione od zastosowanego stężenia badanych ILs oraz od gatunku rośliny, na którą zastosowano oprysk roztworami badanych substancji chemicznych.

Uzyskane w przeprowadzonym eksperymencie wyniki badań mogą pomóc zapobiegać skażeniu środowisk glebowych wskutek wprowadzania do nich nowych związków chemicznych, wykazujących potencjalne właściwości toksyczne w stosunku do roślin wyższych. Wyniki powyższe dają ponadto odpowiedź, jaka jest możliwość zagospodarowania terenów, które w przyszłości mogłyby zostać skażone ILs oraz jakie rośliny można by w tych warunkach wprowadzać na zanieczyszczone cieczami jonowymi gleby. Uzyskane w tych badaniach informacje mogą zostać również wykorzystane w projektowaniu nowych związków wykazujących selektywne bądź totalne właściwości herbicydowe.

Literatura

- Bruzzone S, Chiappe C, Focardi SE, Pretti C, Renzi M. Theoretical descriptor for the correlation of aquatic toxicity of ionic liquids by quantitative structure - toxicity relationships. Chem Eng J. 2011;175:17-23. DOI: 10.1016/j.cej.2011.08.073.
- [2] Roy MN, Ray T, Roy MCh. Datta B. Study of ion-pair and triple-ion origination of an ionic liquid ([bmmim][BF4]) predominant in solvent systems. RSC Adv. 2014;4:62244-62254. DOI: 10.1039/c4ra09506e.
- [3] Ma S, Lv M, Deng F, Zhang X, Zhai H, Lv W. Predicting the ecotoxicity of ionic liquids towards Vibrio fischeri using genetic function approximation and least squares support vector machine. J Hazard Mater. 2015;283:591-598. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2014.10.011.
- [4] Pernak J, Czerniak K, Niemczak M, Chrzanowski Ł, Ławniczak Ł, Fochtman P, et al. Herbicidal ionic liquids based on esterquats. New J Chem. 2015;39:5715-5724. DOI: 10.1039/c5nj00609k.
- [5] Biczak R, Bałczewski P, Pawłowska B, Bachowska B, Rychter P. Comparison of phytotoxicity of selected phosphonium ionic liquid. Ecol Chem Eng S. 2014;21:281-295. DOI: 10.2478/eces-2014-0022.
- [6] Costa SPF, Pinto PCAG, Lapa RAS, Saraiva MLMFS. Toxicity assessment of ionic liquids with Vibrio fischeri: An alternative fully automated methodology. J Hazard Mater. 2015;284:136-142. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2014.10.049.

- [7] Cvjetko Bubalo M, Radošević K, Radojčić Redovniković I, Halambek J, Srček VG. A brief overview of the potential environmental hazards of ionic liquids. Ecotox Environ Saf. 2014;99:1-12. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2013.10.019.
- [8] Wang C, Wei Z, Feng M, Wang L, Wang Z. Comparative antioxidant status in freshwater fish Carassius auratus exposed to eight imidazolium bromide ionic liquids: A combined experimental and theoretical study. Ecotoxicol Environ Saf. 2014;102:187-195. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2014.01.027.
- [9] Pham TPT, Cho C-W, Yun Y-S. Structural effects of ionic liquids on microalgal growth inhibition and microbial degradation. Environ Sci Pollut Res. 2016;23:4294-4300. DOI: 10.1007/s11356-015-5287-8.
- [10] Biczak R, Bachowska B, Bałczewski P. Study of phytotoxicity of ionic liquid 1-(methylthiomethylene)-3butylimidazolium chloride. Proc ECOpole. 2010;4:105-114.
- [11] Biczak R, Bałczewski P, Bachowska B, Pawłowska B, Kaźmierczak-Barańska J, Cieślak M, et al. Phytotoxicity and cytotoxicity of imidazolium ionic liquids containing sulfur atom. Phosphorus Sulfur Silicon Relat Elem. 2013;188,459-461. DOI: 10.1080/10426507.2012.737880.
- [12] Matuszkiewicz W. Przewodnik do oznaczania zbiorowisk roślinnych Polski, Wyd. Naukowe PWN, Warszawa, 2006.
- [13] Telesiński A, Śnioszek M. Bioindicators of environmental pollution with fluorine. Bromat Chem Toksykol. 2009;4,1148-1154.
- [14] Oren R, Werk KS, Buchmann N, Zimmermann R. Chlorophyll-nutrient relationships identify nutritionally caused decline in Picea abies stands. Can J For Res 1993;23:1187-1195.
- [15] Kowalska I. Zawartość wybranych składników szpinaku (Spinacia oleraceae L.) uprawianym przy zróżnicowanej zawartości wapnia. Rocz AR Pozn. 2004;CCCLX:105-110.
- [16] Biczak R, Telesiński A, Pawłowska B. Oxidative stress in spring barley and common radish exposed to quaternary ammonium salts with hexafluorophosphate anion. Plant Physiol Biochem. 2016;107:248-256. DOI: 10.1016/j.plaphy.2016.05.016.
- [17] Cho Ch-W, Pham TPT, Jeon Y-Ch, Yun Y-S. Influence of anions on the toxic effects of ionic liquids to a phytoplankton Selenastrum capricornutum. Green Chem. 2008;10:67-72. DOI: 10.1039/b705520j.
- [18] Elloumi N, Ben Abdallah F, Mezghani I, Rhouma A, Boukhris M. Effect of fluoride on almond seedlings in culture solution. Fluoride. 2005;38(3):193-198.
- [19] Saleem M, Ahmad MN, Khan BA, Zia A, Ahmad SS, Shah HU, et al. Effects of soil fluoride on the growth and quality of two tomato varieties grown in Peshawar, Pakistan. Fluoride. 2015;48(2):174-178.
- [20] Jha SK, Nayak AK, Sharma YK. Fluoride toxicity effects in onion (Allium cepa L.) grown in contaminated soils. Chemosphere. 2009;76:353-356. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2009.03.044.
- [21] Biczak R. Quaternary ammonium salts with tetrafluoroborate anion: Phytotoxicity and oxidative stress in terrestrial plants. J Hazard Mater. 2016;304:173-185. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2015.10.055.
- [22] Liu T, Zhu L, Wang J, Wang J, Xie H. The genotoxic and cytotoxic effects of 1-butyl-3-methylimidazolium chloride in soil on Vicia faba seedlings. J Hazard Mater. 201; 285:27-36. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2015.01.008.
- [23] Matusiak A, Lewkowski J, Rychter P, Biczak R. Phytotoxicity of new furan-derived aminophosphonic acid, N-aryl furaldimines and 5-nitrofuraldimine. J Agric Food Chem. 2013;61:7673-7678. DOI: 10.1021/jf402401zI.
- [24] Ma J-M, Cai L-L, Zhang B-J, Hu L-W, Li X-Y, Wang J-J. Acute toxicity and effects of 1-alkyl-3-methylimidazolium bromide ionic liquids on green algae. Ecotoxicol Environ Saf. 2010;73:1465-1469. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2009.10.004.
- [25] Zhang B, Li X, Chen D, Wang J. Effects of 1-octyl-3-methylimidazolium bromide on the antioxidant system of *Lemna minor*. Protoplasma. 2013;250:103-110. DOI: 10.1007/s00709-012-0379-5.
- [26] Herman B, Biczak R, Gurgul E. Effect of 1,10-phenanthroline on peroxidase and catalase activity and chlorophyll, sugar, and ascorbic acid contents. Biol Plant. 1998;41:607-611.
- [27] Wang L-S, Wang L, Wang G, Li Z-H, Wang J-J. Effect of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate on the wheat (Triticum aestivum L.) seedlings. Environ Toxicol. 2009;24:296-303. DOI: 10.1002/tox.20435.
- [28] Sun B, Jing Y, Chen K, Song L, Chen F, Zhang L. Protective effect of nitric oxide on iron deficiency-induced oxidative stress in maize (Zea mays). J Plant Physiol. 2007;164:536-543. DOI: 10.1016/j.jplph.2006.02.011.
- [29] Arias-Baldrich C, Bosch N, Begines D, Feria AB, Monreal JA, García-Mauriño S. Proline synthesis in barley under iron deficiency and salinity. J Plant Physiol. 2015;183:121-129. DOI: 10.1016/j.jplph.2015.05.016.
[30] Gengmao Z, Yu H, Xing S, Shihui L, Quanmei S, Changhai W. Salinity stress increases secondary metabolites and enzyme activity in safflower. Ind Crops Prod. 2015;64:175-181. DOI: 10.1016/j.indcrop.2014.10.058.

TOXICITY OF IMIDAZOLIUM IONIC LIQUIDS WITH THE ANION CONTAINING FLUORINE FOR SOME WEED SPECIES

¹The Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Department of Biochemistry and Ecotoxicology Jan Długosz University in Częstochowa

²Faculty of Environmental Management and Agriculture, Department of Plant Physiology and Biochemistry West Pomeranian University of Technology in Szczecin

Abstract: One of the most common and most studied of ionic liquids are imidazolium ionic liquids. Some of these compounds, *i.e.* hexafluorophosphates or tetrafluoroborates contains fluorine in their structure which may have a negative impact on the environment. Because of so much interest in these compounds it is necessary to determine their impact on the environment including various species of higher plants. Plants widely distributed around the world are weeds. In this paper we attempt to assess the impact of 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium tetrafluoroborate [BMMIM][BF₄], and 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium hexafluorophosphate [BMMIM][PF₆] applied as sprays on three popular weed species: gallant soldier (*Galinsoga parviflora* Cav.), common sorrel (*Rumex acetosa* L.) and white goosefoot (*Chenopodium album* L.). The studies found that [BMMIM][PF₆] showed the strongest activity in relation to plant white goosefoot, while the plant most susceptible to the [BMMIM][BF₄] proved to be a common sorrel. Plant the most resistant to the tested compounds was galant soldier. Investigated ILs resulted in inhibition of plant growth and root growth of the dry weight content and a decrease in the assimilation pigments in the leaves studied weeds. All observed changes were largely dependent on the concentration of the compound.

Keywords: toxicity, herbicidal properties, ionic liquids, photosynthetic pigments, dry weight

2016;10(2)

Edyta BURDZIK-NIEMIEC¹ i Mariusz DUDZIAK¹

ULTRAFILTRACJA Z MEMBRANAMI MODYFIKOWANYMI I KLASYCZNA NANOFILTRACJA W SEPARACJI MIKROZANIECZYSZCZEŃ

ULTRAFILTRATION USING MODIFIED MEMBRANES AND CLASSIC NANOFILTRATION FOR THE SEPARATION OF MICROPOLLUTANTS

Abstrakt: W pracy podjęto badania nad oceną nisko- i wysokociśnieniowej filtracji membranowej pod kątem separacji wybranych mikrozanieczyszczeń, tj. bisfenolu A (BPA) oraz 17α-etynyloestradiolu (EE2). Obydwa związki należą do substancji aktywnych endokrynnie (ang. Endocrine Disrupters Compounds (EDCs)), które niekorzystnie wpływają na organizmy żywe występujące w wodach naturalnych, stąd potrzeba ich skutecznego usuwania z odpływów z oczyszczalni ścieków. W pracy porównawczo badano klasyczną membranę do nanofitracji o symbolu NF-90 firmy Dow Filmtec (USA) oraz wytworzoną membranę ultrafiltracyjną z polieterosulfonu (PES), zmodyfikowaną nanorurkami (SWCNT), oznaczoną jako UF-PES-SWCNT. Oczyszczaniu poddano odpływ modelowy zawierający wzorce badanych mikrozanieczyszczeń w stężeniu 500 µg/dm³. Na podstawie przeprowadzonych badań dotyczących separacji bisfenolu A oraz 17α-etynyloestradiolu w procesie ultra- i nanofiltracji wykazano, że współczynnik retencji zależał zarówno od rodzaju procesu, jak i usuwanego zwiazku. W przypadku membrany nanofiltracyjnej efektywność usuwania BPA wynosiła 90%, a dla EE2 95%. Wartości tego parametru dla membrany ultrafiltracyjnej zmodyfikowanej nanorurkami była nieznacznie niższa, tj. 70% dla BPA i 92% dla EE2. Na podstawie tych wyników stwierdzono, że niezależnie od rodzaju membrany 17α-etynyloestradiol był usuwany w znacznie wyższym stopniu niż bisfenol A. Może to być spowodowane większym powinowactwem tego związku do polimerów membranotwórczych, wynikającym z dużej wartości współczynnika $\log K_{ov}$. W ramach badań wykazano również, że membrana ultrafiltracyjna zmodyfikowana nanomateriałami w porównaniu do klasycznej membrany nanofiltracyjnej była mniej podatna na niekorzystne zjawisko foulingu, ale posiadała kilkakrotnie mniejszą wydajność.

Słowa kluczowe: separacja mikrozanieczyszczeń, bisfenol A, 17α-etynyloestradiol, nanofiltracja, ultrafiltracja

Wprowadzenie

Wzrost ogólnoświatowego nacisku na zrównoważoną gospodarkę wodną zmienia priorytety badań w tym kierunku. Aktualnie największy nacisk kładzie się nie tylko na innowacyjność rozwiązań umożliwiających uzdatnianie wody i ponowne wykorzystanie wody odzyskanej ze strumienia ścieków, ale również ważny staje się aspekt ekonomiczny i ekologiczny [1]. Zwiększona liczba normowanych wskaźników jakości wody przeznaczonej do picia i na potrzeby gospodarcze zwraca również uwagę na problem obecności mikrozanieczyszczeń [2]. Wspomniane zanieczyszczenia, do których należą m.in. substancje endokrynnie aktywne (ang. *Endocrine Disrupters Compounds* (EDCs)) oraz pozostałości farmaceutyków, stanowią mieszaninę substancji rozpuszczonych, która niekorzystnie wpływa na organizmy żywe występujące w wodach naturalnych. Omawiane mikrozanieczyszczenia nie są całkowicie usuwane w konwencjonalnych procesach oczyszczania ścieków czy też uzdatniania wody. W związku z powyższym coraz większym

¹ Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, Politechnika Śląska, ul. S. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, tel. 32 237 16 98, fax 32 237 10 47, email: mariusz.dudziak@polsl.pl, edyta.burdzik-niemiec@polsl.pl Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'16, Zakopane, 5-8.10.2016

zainteresowaniem cieszą się ciśnieniowe procesy membranowe. Ich zastosowanie w inżynierii i ochronie środowiska jest związane z szeregiem korzyści, do których zalicza się przede wszystkim: niskie zużycie energii, wynikające z uniknięcia przejść międzyfazowych, brak konieczności dodawania chemikaliów, łatwe powiększanie skali technologicznej (system modułowy), prowadzenie separacji w sposób ciągły, możliwość łatwego łączenia procesów membranowych z innymi procesami jednostkowymi (procesy hybrydowe), możliwość poprawiania własności separacyjnych membran w trakcie eksploatacji systemu oraz, co jest szczególnie istotne, prowadzenie separacji w łagodnych warunkach środowiskowych [3-6]. Wymienione właściwości technik membranowych umożliwiają przeprowadzenie procesów oczyszczania ścieków i uzdatniania wody zgodnie z aktualnie przyjętym trendem ekologiczno-ekonomicznym.

Na podstawie powyższych informacji w niniejszej pracy podjęto badania nad oceną efektywności nisko- i wysokociśnieniowej filtracji membranowej w aspekcie usuwania bisfenolu A (BPA) oraz 17α-etynyloestradiolu (EE2) z modelowego odpływu z oczyszczalni ścieków komunalnych. Badane związki różniły się przede wszystkim pochodzeniem oraz właściwościami fizyczno-chemicznymi. Bisfenol A jest organicznym związkiem chemicznym z grupy fenoli wytwarzanym przez człowieka, który wykazuje aktywność estrogeniczną. Natomiast 17α-etynyloestradiol to syntetyczny hormon płciowy stosowany jako składnik większości współczesnych środków antykoncepcyjnych. W pracy porównawczo badano membranę ultrafiltracyjną z polieterosulfonu (PES) zmodyfikowaną nanorurkami (SWCNT), oznaczoną jako UF-PES-SWCNT, oraz komercyjną membranę nanofiltracyjną o symbolu NF-90 firmy Dow Filmtec (Edina, USA). Modyfikacji membrany ultrafiltracyjnej dokonano z uwagi na to, że we wcześniejszej pracy z tego zakresu [7] wykazano małą skuteczność procesu ultrafiltracji prowadzonego z wykorzystaniem membran komercyjnych w aspekcie usuwania mikrozanieczyszczeń z rzeczywistego odpływu z oczyszczalni ścieków komunalnych.

Materiały i metodyka badań

Wzorce badanych związków (17α-etynyloestradiol i bisfenolu A) pochodziły z firmy Sigma-Aldrich (Poznań, Polska). Właściwości fizyczno-chemiczne BPA oraz EE2 zestawiono w tabeli 1. Ponadto w badaniach wykorzystano metanol o czystości ponad 99,8% i acetonitryl o czystości ponad 99,5% firmy Avantor (Gliwice, Polska). Do ekstrakcji do fazy stałej (SPE) stosowano kolumienki SupelcleanTM ENVI-18 o objętości 6 cm³ (1,0 g) firmy Supelco (Poznań, Polska) i komorę ciśnieniową SPE tej samej firmy.

Tabela 1

Table 1

| The physical and chemical characteristics of the investigated EDCs | | | | | | | | | |
|--|------------|----------------------|--|--|--|--|--|--|--|
| Właściwości fizyczno-chemiczne | Bisfenol A | 17α-etynyloestradiol | | | | | | | |
| Masa molowa [g/mol] | 228,29 | 296,40 | | | | | | | |
| Rozpuszczalność w wodzie [mg/dm ³] (temperatura) | 120 (25°C) | 4,8 (20°C) | | | | | | | |
| $\log K_{ow}$ [-] | 3,32 | 4,15 | | | | | | | |
| pK _a [-] | 9,6 | 10,34 | | | | | | | |
| Średnica Stokesa [nm] | 0.658 | 0.800 | | | | | | | |

Właściwości fizyczno-chemiczne badanych EDCs

Badana membrana nanofiltracyjna posiadała symbol producenta NF-90 i pochodziła z firmy Dow Filmtec (Edina, USA), a jej szczegółowa charakterystyke przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2

Właściwości badanej membrany nanofiltracyjnej

Kat **Objetościowy strumień** Graniczna masa Symbol Producent Materiał^{*} zwilżania* wody zdeionizowanei^{*} czasteczkowa^{*} [Da] $J_{v} \cdot 10^{6} [m^{3} \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}]$ [°] membrana kompozytowa Dow NF-90 150 37.03 (warstwa naskórkowa -63 Filmtec poliamid)

dane producenta, **pomiary własne wykonane za pomocą goniometru PG-1 firmy Fibro System AB (Poznań, Polska); *** wyznaczony eksperymentalnie przy ciśnieniu transmembranowym $\Delta P = 2,0$ MPa

Do preparowania membrany polieterosulfonowej (PES) modyfikowanej nanorurkami weglowymi (SWCNT) zastosowano technike inwersji fazowej, polegająca na formowaniu filmu polimerowego o grubości około 100-150 µm, a następnie jego żelowaniu roztworze nierozpuszczalnika (woda zdejonizowana/izopropanol 90/10, v/v o temperaturze 15 ±1°C). Przed preparowaniem membrany sporzadzono świeży roztwór polimeru i nanorurek w dimetyloformamidzie (DMF), zawierający 16% wag. PES-SWCNT i 84% wag. DMF. Sporządzenie roztworu membranotwórczego obejmowało w pierwszym etapie 30-minutowe nadźwiekawianie (czestotliwość ultradźwieków 21 kHz) nanorurek w DMF w celu zwiększenia ich dyspersji, a następnie dodanie do zawiesiny odważki polimeru i wytrząsanie mieszaniny do momentu rozpuszczenia wszystkich składników (czas od 12 do 24 h). Zawartość samych nanorurek weglowych w preparowanych membranach stanowiła 0,1% wag. w układzie polimer - SWCNT. Powyższa metodyka preparowania membran została przyjęta na podstawie pracy [8].

Oczyszczaniu ciśnieniowymi technikami membranowymi poddano odpływ modelowy oczyszczalni ścieków komunalnych dodatkiem badanych wzorców Z Z mikrozanieczyszczeń w stałym stężeniu 500 µg/dm³. Charakterystyka fizyczno-chemiczna badanego roztworu została przedstawiona w tabeli 3.

Tabela 3

Charakterystyka fizyczno-chemiczna badanego roztworu zawierającego EDCs

Table 3

The physical and chemical characteristics of the investigated solution including EDCs

| Oczyszczany roztwór | рН [-] [*] | Przewodność właściwa [µS/cm] | Absorbancja (UV ₂₅₄) [1/cm] |
|---------------------|---------------------|------------------------------|---|
| Odpływ modelowy | 7,0 | 793 | 0,253 |

*korygowano roztworem kwasu solnego HCl o stężeniu 0,1 mol/dm³ lub roztworem wodorotlenku sodowego NaOH 0,1 mol/dm3

Odpływ modelowy sporządzono na bazie bulionu suchego odżywczego, peptonu kazeinowego, NH₄Cl, NaCl, CaCl₂·6H₂O, MgSO₄·7H₂O, K₂HPO₄ oraz KH₂PO₄.

| Properties | of the | tested | nanofiltration | membrane |
|------------|--------|--------|----------------|----------|
|------------|--------|--------|----------------|----------|

Table 2

Do pomiarów pH oraz przewodności właściwej stosowano laboratoryjny miernik wieloparametrowy inoLab[®] 740 wyprodukowany przez WTW, Pomiarowy i Analityczny Sprzęt Techniczny (Wrocław, Polska). Absorbancję mierzono przy długości fali 254 nm z użyciem UV VIS Cecil 1000 firmy Analytik Jena AG (Poznań, Polska).

Proces filtracji membranowej realizowano w stalowej celi (objętość 400 cm³) zaopatrzonej w mieszadło, w której umieszczano membrany o powierzchni aktywnej 0,00385 m² (rys. 1). Siłą napędową procesów było ciśnienie transmembranowe wytwarzane w układzie poprzez inertny gaz dostarczany z butli. Ciśnienie podczas prowadzenia procesu nanofiltracji wynosiło 2,0 MPa, a w przypadku ultrafiltracji 0,1 MPa. Temperatura procesu wynosiła 20°C.



Rys. 1. Zestaw do prowadzenia filtracji w układzie jednokierunkowym [8] Fig. 1. Dead-end nanofiltration unit [8]

Przed przystąpieniem do badań właściwych każdą z badanych membran kondycjonowano, filtrujac wode zdejonizowana do ustabilizowania wartości objętościowego strumienia permeatu i w celu określenia jej właściwości transportowych (tab. 4). W pracy właściwości transportowe membran określano poprzez średni objętościowy strumień permeatu, stanowiący średnią arytmetyczną strumieni permeatu z całego czasu trwania filtrocyklu prowadzonego do odbioru 50% objętości nadawy. Po wpracowaniu membrany przeprowadzono filtrację właściwa badanych roztworów, podczas której również wyznaczano objętościowy strumień permeatu. Z kolej po każdej filtracji właściwej podjęto próbę odmycia membrany wodą zdejonizowaną, tzw. odzysk strumienia permeatu. Właściwości separacyjne membran w odniesieniu do usuwanego mikrozanieczyszczenia określane zostały poprzez wyznaczenie współczynnika retencji poszczególnych zwiazków (tab. 4).

W celu umożliwienia oznaczenia chromatograficznego HPLC (z detekcją UV) badanych EDCs z roztworów o objętości 100 cm³ (pH = 7) wydzielano badane związki z użyciem ekstrakcji do fazy stałej (SPE). Złoże kolumienki przed ekstrakcją kondycjonowano acetonitrylem (5 cm³) i metanolem (5 cm³), a następnie przepłukano

wodą zdejonizowaną (5 cm³). Wydzielone związki eluowano mieszaniną acetonitrylu z metanolem (40/60, v/v) o objętości 1 cm³.

Równania zastosowane do oceny właściwości transportowo-separacyjnych membran

Table 4

Tabela 4

| Właściwości | Parametr, jednostka | Równanie | Nr |
|--------------|--|--|-----|
| transportowe | Objętościowy strumień permeatu $J_v [m^3/m^2 \cdot s]$ | $J_v = \frac{V}{F \cdot t}$ | (1) |
| separacyjne | Współczynnik retencji R [%] | $R = \left(1 - \frac{c_p}{c_n}\right) \cdot 100$ | (2) |

Equations applied to evaluate the transport and separation membrane properties

V - objętość [dm³]; F - powierzchnia membrany [m²]; t - czas filtracji [s]; c - stężenie [µg/dm³]; indeksy: p - permeat, n - nadawa

Do analizy jakościowej esktraktu wykorzystano system analityczny HPLC firmy Varian (detektor UV, długość fali 235 nm). Rozdział chromatograficzny przeprowadzono na kolumnie Microsorb 100 C18 o długości 25 cm, średnicy 4,6 mm oraz uziarnieniu 5 µm. Jako fazę ruchomą stosowano acetonitryl firmy Avantor (Gliwice, Polska).

Zastosowana procedura analityczna charakteryzuje się odzyskiem badanych EDCs w zakresie od 66 (bisfenol A) do 78% (17 α -etynyloestradiol), co zostało określone dla wody zdejonizowanej z wprowadzonymi wzorcami związków o stężeniu 500 μ g/dm³ (objętość próbki 100 cm³).

Wyniki badań i ich dyskusja

Na rysunku 2 przedstawiono zależność pomiędzy współczynnikiem retencji usuwanych EDCs z odpływu modelowego dla badanych membran, tj. NF-90 oraz UF-PES-SWCNT. Zaobserwowano, że dla obu badanych związków uzyskano wyższe stopnie usunięcia na membranie nanofiltracyjnej NF-90 niż w przypadku zmodyfikowanej membrany ultrafiltracyjnej UF-PES-SWCNT. Dla porównania, wartości współczvnników retencji bisfenolu A kształtowały się w zakresie od ok. 70% dla membrany zmodyfikowanej UF-PES-SWCNT do ok. 90% dla membrany NF-90. Natomiast w przypadku 17α-etynyloestradiolu różnica w efektywności separacji dla badanych membran wynosiła zaledwie kilka procent (92% dla membrany UF-PES-SWCNT i ok. 95% dla membrany NF-90). Różnice w skuteczności usuwania EDCs na membranach wynikały z ich odmiennych właściwości fizyczno-chemicznych. Badane membrany klasyfikowane są do dwóch różnych grup ciśnieniowych procesów membranowych tj. ultra- i nanofiltracji. Rozważając wpływ rodzaju membrany i jej właściwości na efektywność usuwania badanych związków, należy wziąć pod uwagę jej graniczną masę molowa oraz właściwości hydrofobowo-hydrofilowe powierzchni membrany [9, 10]. Membrany ultrafiltracyjne, w tym modyfikowana UF-PES-SWCNT, posiadają około 10-krotnie wyższą graniczną masę molową w porównaniu do klasycznej membrany nanofiltracyjnej NF-90 (cut-off 150 Da, tab. 2) [8]. Dodatkowo membrana NF-90 charakteryzuje się wysoką wartością kąta zwilżenia (tab. 2). Parametr ten opisuje hydrofilowo-hydrofobowe właściwości powierzchni membrany. Wraz ze wzrostem wartości kąta zwilżania rośnie hydrofobowy charakter powierzchni membrany i, co się

z tym wiąże, wzrasta również intensywność zjawiska adsorpcji związków na membranie [9]. Biorąc pod uwagę to, że adsorpcja ma również wpływ na separację małocząsteczkowych związków organicznych, to wzrost intensywności tego zjawisko powoduje równocześnie wzrost retencji mikrozanieczyszczeń [9].



Rys. 2. Wpływ rodzaju membrany na efektywność usuwania badanych EDCs z odpływu modelowego Fig. 2. The influence of membrane type on the efficacy of investigated EDCs removal from simulated effluent

Wykazano również, że niezależnie od rodzaju membrany 17 α -etynyloestradiol był usuwany w znacznie wyższym stopniu w porównaniu z bisfenolem A. Większe powinowactwo EE2 do polimerów membranotwórczych było podyktowane jego wyższą wartością współczynnika podziału pomiędzy fazą n-oktanol a wodą (log K_{ow}). Wzrost wartości tego parametru dokumentuje większą hydrofobowość związku organicznego, a w przypadku separacji membranowej prognozuje większą jego tendencję do adsorpcji na powierzchni membrany [11-13]. Wartość omawianego parametru dla bisfenolu A wynosi odpowiednio 3,32, a dla 17 α -etynyloestradiolu 4,15. Z danych przedstawionych w tabeli 1 wynika również, że masa molowa 17 α -etynyloestradiolu jest ok. 1,3-razy większa od masy molowej bisfenolu A. Z tego powodu obserwowana w badaniach wyższa retencja 17 α -etynyloestradiolu A nie jest zaskoczeniem.

W przypadku membrany nanofiltracyjnej NF-90 otrzymano również znaczne obniżenie wskaźników ogólnych zanieczyszczeń nieorganicznych i organicznych, tj. przewodności właściwej i absorbancji, które wyniosło odpowiednio 70 i 95%. Z kolei w przypadku modyfikowanej membrany ultrafiltracyjnej UF-PES-SWCNT obniżenie przewodności wł. wyniosło zaledwie 30%, a absorbancji 65%.

Na rysunku 3 przedstawiono zmiany strumienia permeatu dla membrany NF-90 w różnym czasie, tj. od 0 do 20 min dla wody zdejonizowanej (etap kondycjonowania membrany), 20-70 min - odpływ modelowy i 70-90 min - woda zdejonizowana po filtracji odpływu modelowego (próba odmycia membrany). Na rysunku 4 natomiast w podobny sposób przedstawiono zmiany strumienia permeatu dla membrany UF-PES-SWCNT,

tj. 0-50 min - woda zdejonizowana (kondycjonowanie membrany), 50-200 min - odpływ modelowy, 200-250 min - woda zdejonizowana po filtracji odpływu modelowego.



Rys. 3. Zmiany objętościowego strumienia permeatu dla membrany NF-90 w różnym czasie (Δ - 0-20 min dla wody zdejonizowanej, ■ - 20-70 min - odpływ modelowy i ▲ - 70-90 min - woda zdejonizowana po filtracji odpływu modelowego)

Fig. 3. Changes in volume flow of the permeate for a membrane NF-90 at different times (Δ - 0-20 min of deionized water, ■ - 20-70 min - simulated effluent and ▲ - 70-90 min - deionized water after filtration of simulated effluent)



Rys. 4. Zmiany objętościowego strumienia permeatu dla membrany UF-PES-SWCNT w różnym czasie (Δ - 0-50 min dla wody zdejonizowanej, ■ - 50-200 min - odpływ modelowy i ▲ - 200-250 min - woda zdejonizowana po filtracji odpływu modelowego)

Fig. 4. Changes in volume flow of the permeate for a membrane UF-PES-SWCNT at different times (Δ - 0-50 min of deionized water, ■ - 50-200 min - simulated effluent and ▲ - 200-250 min - deionized water after filtration of simulated effluent)

Z przedstawionych danych (rys. 3 i 4) wynika, że membrana nanofiltracyjna NF-90 w porównaniu do membrany ultrafiltracyjnej zmodyfikowanej nanomateriałami UF-PSF-SWCNT charakteryzuje się większą wydajnością hydrauliczną dla wody zdejonizowanej (etap kondycjonowania membrany). Średni objętościowy strumień permeatu dla wody zdejonizowanej wynosił w przypadku membrany NF-90 ok $37 \cdot 10^{-6}$ m³/m² · s, a dla membrany UF-PES-SWCNT $6 \cdot 10^{-6}$ m³/m² · s. Jednak dla membrany NF-90 zaobserwowano największą różnicę pomiędzy strumieniem wody zdejonizowanej wyznaczonym podczas kondycjonowania, a strumieniem permeatu określonym podczas filtracji odpływu modelowego. Wartość tego parametru obniżyła się o ok. 73% i wynosiła w końcowym czasie filtracji ok. $5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}$, podczas gdy dla zmodyfikowanej, membrany ultrafiltracyjnej UF-PES-SWCNT obniżenie strumienia permeatu, w tych samych warunkach filtracji wynosiło 45%, a wartość końcowego strumienia ok. $2 \cdot 10^{-6}$ m³/m²·s. Analizując uzyskane dane, można wysunąć wniosek, że membrana ultrafiltracyjna modyfikowana nanomateriałami wykazała wieksza odporność na niekorzystne zjawisko blokowania powierzchni membrany, tzw. fouling, wywołany zanieczyszczeniami organicznymi obecnymi w ściekach modelowych. Chociaż, z uwagi na obecność w odpływie modelowym również substancji nieorganicznych zjawisko foulingu współwystępowało ze zjawiskiem skalingu membrany. Najprawdopodobniej najistotniejszą właściwością w tym przypadku był silny ujemny potencjał zeta, który jest charakterystyczny dla tego typu membran ultrafiltracyjnych [9]. Wysoka wartość tego parametru zapobiegała adsorpcji wysokocząsteczkowych substancji organicznych zawartych w ściekach wywołujących fouling, które najczęściej obdarzone są ujemnym ładunkiem. Otrzymane wyniki (rys. 3 i 4) wskazują również na wysoki dla obu badanych membran odzysk strumienia wody zdejonizowanej. Jego wartości kształtowały się na zbliżonym poziomie ok. 70%. Na tej podstawie można przyjąć, że dominującą frakcję foulingu stanowił tzw. fouling odwracalny. Strumień permeatu po filtracji odpływu modelowego można było w prosty sposób i w dużym stopniu przywrócić, płucząc membrane wyłacznie woda zdejonizowana.

Podsumowanie i wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań dotyczących separacji bisfenolu A oraz 17α-etynyloestradiolu w procesie ultrafiltracji z membranami modyfikowanymi nanomateriałami i w klasycznej nanofiltracji wykazano, że współczynnik retencji mikrozanieczyszczeń zależał zarówno od rodzaju membrany, jak i usuwanego związku. Efektywność usuwania mikrozanieczyszczeń dla membrany nanofiltracyjnej przekraczała 90%, a dla zmodyfikowanej membrany ultrafiltracyjnej UF-PES-SWCNT 70%. Również obniżenie ogólnych wskaźników zanieczyszczeń, tj. przewodności wł. i absorbancji, było większe na membranie NF-90 niż UF-PES-SWCNT.

Stwierdzono, że niezależnie od rodzaju membrany w znacznie wyższym stopniu był usuwany 17 α -etynyloestradiol niż bisfenol A. Może to być spowodowane większym powinowactwem tego związku do polimerów membranotwórczych, wynikającym z dużej wartości współczynnika log K_{ow} .

Wykazano, że modyfikowana membrana ultrafiltracyjna UF-PES-SWCNT była mniej podatna na zjawisko *foulingu* w porównaniu do membrany NF-90. Jednak membrana ta

posiadała kilkakrotnie mniejszą początkową wydajność hydrauliczną. W przypadku obu badanych membran strumień permeatu po filtracji odpływu modelowego można było w prosty sposób i w dużym stopniu przywrócić, płucząc membrany wyłącznie wodą zdejonizowaną.

Literatura

- Aquastat, Water Uses, Food Agric Organ. United Nations; 2013. http://www.fao.org/nr/water/aquastat/ main/index.stm.
- UN-Water, International Decade for Action Water for Life 2005-2015. United Nations Dep Econ Soc Aff.; 2013. http://www.un.org/waterforlifedecade/.
- [3] Harisha RS, Hosamani KM, Keri RS, Nataraj SK, Aminabhavi TM. Desal. 2010;252:75-80. DOI: 10.1016/j.desal.2009.10.022.
- [4] Saitúa H, Giannini F, Padilla AP. J Hazard Mater. 2012:8:204-210. DOI: 0.1016/j.jhazmat.2012.05.035.
- [5] Radjenović J, Petrović M, Ventura F, Barceló D. Water Res. 2008:42:3601-3610. DOI: 10.1016/j.watres.2008.05.020.
- [6] Ormad MP, Miguel N, Claver A, Matesanz JM, Ovelleiro JL. Chemosphere. 2008;71:97-106. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2007.10.006.
- [7] Dudziak M, Burdzik-Niemiec E. Archit Civ Eng Environ. 2016:2:117-123.
- [8] Kamińska G, Bohdziewicz J, Calvo JI, Prádanos P, Palacio L, Hernández A. J Membrane Sci. 2015:493:66-79. DOI: 10.1038/nmat3709.
- [9] Mänttäri M, Pihlajamäki A, Nyström M. J Membrane Sci. 2006:280:311-320. DOI: 10.2166/wst.2010.940.
- [10] Schäfer AI, Akanyeti I, Semião AJ. Adv Colloid Interfac. 2011:11:100-117. DOI: 10.1016/j.cis.2010.09.006.
- [11] Yang K, Xing B., Environ Pollut. 2007;145:529-537. DOI: 10.1016/j.envpol.2006.04.020.
- [12] Bellona C, Drewes JE, Xu P, Amy G. Water Res. 2004;38:2795-2809. DOI: 10.1016/j.watres.2004.03.034.
- [13] Wang X, Liu Y, Tao S, Xing B. Carbon. 2010;48:3721-3728. DOI: 10.1016/j.carbon.2010.06.034.

ULTRAFILTRATION USING MODIFIED MEMBRANES AND CLASSIC NANOFILTRATION FOR THE SEPARATION OF MICROPOLLUTANTS

Institute of Water and Wastewater Engineering, Silesian University of Technology

Abstract: During the study, the efficiency of high and low pressure membrane filtration in terms of removal of bisphenol A (BPA) and 17α-ethinylestradiol (EE2) form model effluent containing mentioned micropollutants in the concertation of 500 μ g/dm³ were tested. Both compounds are endocrine active substances (Endocrine disrupters Compounds - EDCs), which adversely affects both - living organisms present in the water and the subsequent water treatment processes for the water supply purposes and its final quality. During this study, the high-pressure commercial NF-90 nanofiltartion membrane (Dow Filmtec, USA) and self-prepared polyethersulfone (PES) ultrafiltration membrane modified with nanotubes (PES-SWCNT) were tested. Membrane designated as UF-PES-SWCNT. Based on studies concerning the separation of bisphenol A and 17a-ethinyl estradiol by means of ultra and nanofiltration processes, it has been shown, that the retention degree of tested compounds was dependent on both, the type of the process and the physicochemical properties of the compound to be removed. The efficiency of micropollutants removal in case of nanofiltration membrane reached 90 and 95% for BPA and EE2, respectively. The value of retention degree for modified PES membrane was lower, namely about 70% for BPA and 92% for EE2. Based on obtained results it was found, that regardless of the type of the membrane, 17a-ethinyl estradiol was removed to a greater extent compared with bisphenol A. EE2 has higher affinity for membranogenic polymers because of its higher $\log K_{ow}$ coefficient. Research has also shown, that modified PES membrane was more resistant to fouling phenomena in comparison with NF-90 membrane.

Keywords: separation of micropollutants, bisphenol A, 17α -ethinylestradiol, nanofiltration, ultrafiltration

2016;10(2)

Lidia DĄBROWSKA¹ i Agata OGRODNIK¹

USUWANIE PREKURSORÓW THM Z WODY POWIERZCHNIOWEJ W PROCESIE KOAGULACJI

THM PRECURSORS REMOVAL FROM SURFACE WATER IN THE COAGULATION PROCESS

Abstrakt: Celem badań była ocena efektywności zastosowania procesu koagulacji z wykorzystaniem wstępnie zhydrolizowanego chlorku poliglinu do obniżenia poziomu zanieczyszczenia substancjami organicznymi. Do badań wykorzystano wodę pobraną w kwietniu i czerwcu 2016 roku z rzeki Pilicy w miejscowości Sulejów i z rzeki Warty w Częstochowie. W wodach oczyszczonych w procesie koagulacji uzyskano obniżenie zawartości związków organicznych oznaczonych jako OWO o 41-48%, a oznaczonych jako utlenialność o 44-61%. Zarówno w nieczyszczonych wodach powierzchniowych, jak i w wodach po procesie koagulacji nie stwierdzono obecności trihalometanów (THM), natomiast ich obecność wykazano w tych wodach po procesie chlorowania. W wodach po procesie koagulacji poddanych chlorowaniu stężenie CHCl₃ wynosiło od 17,5 do 45,1 µg/dm³, a stężenie CHCl₂Br od 4,3 do 10,7 µg/dm³. Były to wartości o 13-43% niższe od uzyskanych stężeń THM w nieoczyszczonych wodach powierzchniowych poddawanych chlorowaniu. Chociaż podczas procesu koagulacji usuwana była znacząca część materii organicznej, jednak pozostała część nadal charakteryzowała się wysokim potencjałem tworzenia THM. Najniższe stężenia THM otrzymano w wodzie pochodzącej z rzeki Warty, chociaż cechowała się wyższą zawartością substancji organicznych.

Słowa kluczowe: koagulacja, materia organiczna, chlorowanie, trihalometany, woda powierzchniowa

Wprowadzenie

Substancje humusowe są naturalną domieszką wód powierzchniowych i decydują o poziomie zanieczyszczenia organicznego wody i intensywności barwy. Szczególny wzrost zainteresowania składem substancji humusowych w wodach notuje się od opublikowania prac dotyczących generowania podczas chlorowania wody trihalometanów (THM), do których należą: trichlorometan (CHCl₃), tribromometan (CHBr₃), bromodichlorometan (CHCl₂Br), dibromochlorometan (CHClBr₂). Międzynarodowa Agencja Badań nad Rakiem IARC zakwalifikowała trichlorometan i bromodichlorometan do grupy czynników, które są potencjalnie kancerogenne dla człowieka [1]. Dopuszczalne stężenie CHCl₃, CHCl₂Br oraz sumy zawartości THM w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi wynosi odpowiednio 30, 15 i 100 µg/dm³ [2].

Stężenie trihalometanów w wodzie zwiększa się wraz ze wzrostem dawki chloru, stężenia prekursorów organicznych, temperatury i pH wody oraz czasu kontaktu chloru z prekursorami THM [3]. W celu obniżenia zawartości trihalometanów w chlorowanej wodzie stosowane są różne podejścia technologiczne: usuwanie powstałych THM, usuwanie prekursorów THM, stosowanie środków dezynfekcyjnych innych niż chlor. We współczesnej technologii oczyszczania wody procesy zapobiegające powstawaniu trihalometanów nabierają większego znaczenia niż procesy prowadzące do usuwania powstałych już THM [4].

¹ Wydział Infrastruktury i Środowiska, Politechnika Częstochowska, ul. J.H. Dąbrowskiego 73, 42-201 Częstochowa, tel. 34 325 04 96, email: dabrowska@is.pcz.czest.pl

Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'16, Zakopane, 5-8.10.2016

Zapobieganie powstawaniu THM to usuwanie materii organicznej z wody, przede wszystkim kwasów huminowych i fulwowych. Do obniżania zawartości związków organicznych może być stosowana koagulacja, a badania oczyszczania wód o różnych składach potwierdzają efektywność tego procesu w jej usuwaniu [5-7]. Coraz częściej do oczyszczania wód o dużej intensywności barwy i zawartości zanieczyszczeń organicznych w procesie koagulacji zamiast siarczanu glinu stosowane są koagulanty wstępnie zhydrolizowane. Polikationowe produkty wstępnej hydrolizy glinu po wprowadzeniu soli wstępnie zhydrolizowanych do oczyszczanej wody zdecydowanie wolniej ulegają hydrolizie do Al(OH)₃ niż glin obecny w roztworze siarczanu glinu. Powoduje to, że zastosowanie tych soli jest skuteczniejsze w destabilizowaniu koloidów ujemnych (generujących głównie barwę i mętność wody) w porównaniu z efektami osiąganymi przy wykorzystaniu siarczanu glinu [3].

Celem badań była ocena efektywności procesu koagulacji z wykorzystaniem wstępnie zhydrolizowanego chlorku poliglinu w obniżeniu poziomu zanieczyszczenia substancjami organicznymi wybranych wód powierzchniowych. Oceniono również, jak wysokim potencjałem tworzenia trihalometanów charakteryzuje się materia organiczna pozostała w wodzie po procesie koagulacji.

Materiał i metody

Do badań wykorzystano wodę pobraną w kwietniu i czerwcu 2016 roku z rzeki Pilicy w miejscowości Sulejów (województwo łódzkie) i z rzeki Warty w Częstochowie (województwo śląskie). Jako koagulant zastosowano wstępnie zhydrolizowany chlorek poliglinu o nazwie PAX-XL1910S, produkowany przez firmę KEMIPOL w Policach. Koagulant został wybrany na podstawie wcześniej prowadzonych badań [8]. Handlowy roztwór PAX-XL1910S charakteryzował się zasadowością równą 85 ±5% oraz zawartością 19,8% Al₂O₃. Do badań przygotowano roztwór roboczy koagulantu, rozcieńczając produkt handlowy tak, aby zawierał 1,0 g Al/dm³.

Proces koagulacji przeprowadzono w warunkach laboratoryjnych. Do zlewek szklanych o pojemności 3 dm³ odmierzono 2 dm³ badanej wody. Wprowadzono 3 cm³ roztworu koagulantu, co odpowiadało dawce 3,0 mg Al/dm³. Przy użyciu mieszadła przeprowadzono szybkie mechanicznego mieszanie przez 2 min (stosujac 250 obrotów/min), a następnie przez 10 min wolne mieszanie (25 obrotów/min). Po tym czasie próbki poddano 60 min sedymentacji. Następnie zdekantowano 400 cm³ wody i przeprowadzono analizę, która obejmowała oznaczenie: pH, mętności, barwy, utlenialności, ogólnego i rozpuszczonego wegla organicznego (OWO i RWO), absorbancji w nadfiolecie, stężenia glinu.

Wskaźniki jakości wody powierzchniowej przed i po procesie koagulacji oznaczono metodami: pH - potencjometryczną, mętność - nefelometryczną (mętnościomierz TN-100, Eutech Instruments), barwę - porównując z wzorcami w skali platynowo-kobaltowej, glin - kolorymetrycznego pomiaru zabarwienia laku tworzonego przez Chromazurol S i jony glinu w roztworze buforu octanowego (test Aquaquant 14413), absorbancję w nadfiolecie UV przy długości fali 254 nm (spektrofotometr M501 firmy Camspec), utlenialność - nadmanganianową, OWO oraz RWO (po przesączeniu wody przez sączek membranowy

 $0,\!45~\mu\text{m})$ - metodą spektrofotometrii w podczerwieni (analizator węgla Multi N/C firmy Analytik Jena).

W celu oznaczenia potencjału tworzenia trihalometanów THM-PT odmierzono do ciemnych butelek po 100 cm³ wody powierzchniowej oraz wody po koagulacji i wprowadzono dawkę wody chlorowej przygotowanej z podchlorynu sodu równą 5 mg Cl₂/dm³. Z próbek wody przed i po procesie chlorowania trwającego 24 godziny pobrano do probówek po 10 cm³ wody, dodano 1 cm³ n-pentanu i intensywnie wytrząsano przez 2 minuty. W celu oznaczenia stężenia THM po rozdzieleniu się warstw pobrano mikrostrzykawką 2 mm³ ekstraktu i wprowadzono do kolumny chromatograficznej. Jako gazu nośnego użyto azotu. Rozdziału związków dokonano na kolumnie kapilarnej DB-5 (30m×0,25mm×0,25µm) i zanalizowano metodą chromatografii gazowej z detektorem wychwytu elektronów (chromatograf Agilent 6890N). Jako wzorca użyto roztworu firmy CPAchem Ltd., zawierającego cztery THM: CHCl₃, CHBr₃, CHCl₂Br, CHClBr₂ o stężeniu 100 ng/mm³ każdy.

Potencjał tworzenia trihalometanów obliczono, odejmując od stężenia THM oznaczonego po 24 godzinach kontaktu wody z chlorem (wyrażonego w [µg CHCl₃/dm³]) stężenie tych związków wodzie niepoddawanej chlorowaniu.

Rezultaty i dyskusja

Wartości wskaźników jakości wody, tj.: pH, mętności, barwy, OWO, RWO, utlenialności, glinu i absorbancji w nadfiolecie, przed i po procesie koagulacji prowadzonej z zastosowaniem PAX-XL1910S w dawce 3 mg Al/dm³ przedstawiono w tabelach 1 i 2.

Tabela 1

Wartości analizowanych wskaźników wód pobranych w kwietniu 2016 r. przed i po procesie koagulacji Table 1

| Wada | OWO | RWO | pН | Mętność | Barwa | Utlenialn. | UV ₂₅₄ | Glin |
|---------------|-------|---------------------|-----|---------|--------------------------|-----------------|-------------------|-----------------------|
| woua | [mg C | C/dm ³] | [-] | [NTU] | [mg Pt/dm ³] | $[mg O_2/dm^3]$ | $[m^{-1}]$ | [mg/dm ³] |
| rzeka Pilica | 5,0 | 3,9 | 7,2 | 4,61 | 20 | 2,9 | 7,0 | < 0,01 |
| po koagulacji | 2,6 | 2,4 | 7,3 | 0,54 | 5 | 1,2 | 3,9 | 0,07 |
| rzeka Warta | 9,5 | 7,4 | 6,7 | 9,92 | 25 | 6,9 | 16,7 | < 0,01 |
| po koagulacji | 4,9 | 4,6 | 6,8 | 0,88 | 5 | 2,7 | 7,6 | 0,07 |

The values of analyzed indicators water collected in April 2016, before and after coagulation process

Tabela 2

Wartości analizowanych wskaźników wód pobranych w czerwcu 2016 r. przed i po procesie koagulacji

Table 2

The values of analyzed indicators water collected in June 2016, before and after coagulation process

| Wede | OWO | RWO | pН | Mętność | Barwa | Utlenialn. | UV254 | Glin |
|---------------|-------|--------|-----|---------|--------------------------|---------------------------------------|------------|-----------------------|
| woua | [mg C | ː/dm³] | [-] | [NTU] | [mg Pt/dm ³] | [mg O ₂ /dm ³] | $[m^{-1}]$ | [mg/dm ³] |
| rzeka Pilica | 3,9 | 3,3 | 6,8 | 3,28 | 25 | 3,6 | 8,5 | < 0,01 |
| po koagulacji | 2,3 | 2,0 | 7,1 | 0,75 | 5 | 2,0 | 4,7 | < 0,01 |
| rzeka Warta | 7,2 | 6,6 | 7,2 | 6,10 | 30 | 5,7 | 15,9 | < 0,01 |
| po koagulacji | 4,0 | 3,8 | 7,2 | 1,75 | 10 | 3,1 | 8,4 | 0,04 |

Woda powierzchniowa pobrana w kwietniu i czerwcu z rzeki Pilicy charakteryzowała się mętnością wynoszącą odpowiednio 4,6 i 3,3 NTU oraz barwą równą 20 i 25 mg Pt/dm³.

Zawartość OWO wynosiła odpowiednio 5,0 i 3,9 mg C/dm³, a utlenialność 2,9 i 3,6 mg O₂/dm³. Odczyn wody pobranej w kwietniu był lekko zasadowy (pH = 7,2), a pobranej w czerwcu lekko kwaśny (pH = 6,8). Woda pobrana z rzeki Warty charakteryzowała się wyższymi wartościami analizowanych wskaźników. Mętność wody pobranej w kwietniu i czerwcu wynosiła odpowiednio 9,9 i 6,1 NTU, a barwa 25 i 30 mg Pt/dm³. Zawartość związków organicznych oznaczona jako OWO i utlenialność była równa odpowiednio 9,5 i 7,2 mg C/dm³ oraz 6,9 i 5,7 mg O₂/dm³.

Podczas oczyszczania badanych próbek wód powierzchniowych w procesie koagulacji prowadzonej przy użyciu wstępnie zhydrolizowanego chlorku poliglinu PAX-XL1910S uzyskano w kwietniu 88-91% obniżenie mętności wody, a w czerwcu 74-77%. Najlepszy wynik otrzymano dla wody z rzeki Warty pobranej w kwietniu. Barwa wody pobranej w czerwcu z tej samej rzeki podczas procesu koagulacji obniżyła się do 10 mg Pt/dm³, w pozostałych przypadkach do 5 mg Pt/dm³. Oznacza to uzyskanie 67-80% obniżenia barwy wody po procesie koagulacji.

Zawartość związków organicznych w wodach po procesie koagulacji, oznaczona jako OWO i utlenialność, uległa obniżeniu odpowiednio o 41-48% i 44-61%. Większe obniżenie zawartości związków organicznych w wodzie po koagulacji otrzymano w przypadku oczyszczania wód pobranych w kwietniu. Stężenie glinu pozostałego w wodzie po koagulacji wynosiło 0,07 i 0,04 mg Al/dm³, tym samym było niższe od wartości dopuszczalnej dla wody do spożycia wynoszącej 0,2 mg Al/dm³ [2].

Obliczono wskaźnik SUVA₂₅₄ jako stosunek wartości absorbancji w UV₂₅₄ do zawartości RWO. Połączenie wartości absorbancji i RWO w jeden wskaźnik SUVA₂₅₄ umożliwia określenie właściwości rozpuszczonych substancji organicznych w wodzie i ich podatności na usuwania w procesie koagulacji. Wartość SUVA₂₅₄ dla wody pobranej z rzeki Pilicy była równa 1,9 i 2,6 m²/g C, a dla wody z rzeki Warty 2,3 i 2,4 m²/g C. W przypadku wód o wartości tego wskaźnika < 3 m²/g C stopień usuwania RWO przeważnie nie przekracza 30%, ponieważ w składzie wód występują głównie małocząsteczkowe hydrofilowe substancje organiczne niepodatne na usuwanie metodą koagulacji [9, 10]. W przeprowadzonych badaniach uzyskano jednak ponad 40% skuteczność usuwania materii organicznej. Obniżenie zawartości RWO w wodzie po koagulacji wyniosło 38-42%, a absorbancji UV₂₅₄ w zakresie 46-54%. Jak podają autorzy publikacji [11], obniżenie zawartości RWO w tym procesie może wynosić od 25 do 67%, a wartości UV₂₅₄ od 44 do 77%.

W pobranej wodzie powierzchniowej, jak również w wodzie po procesie koagulacji nie stwierdzono obecności trihalometanów. Natomiast ich obecność wykazano w tych wodach po procesie chlorowania. Stężenia THM w wodzie powierzchniowej i w wodzie oczyszczonej w procesie koagulacji, po czasie kontaktu z chlorem równym 24 godziny, przedstawiono w tabelach 3 i 4.

W wodach powierzchniowych poddanych chlorowaniu przez 24 godziny stwierdzono obecność CHCl₃ i CHCl₂Br, nie wykryto CHBr₃ i CHClBr₂. Stężenie trichlorometanu w przypadku wody z rzeki Warty pobranej w kwietniu i czerwcu wynosiło odpowiednio 21,6 i 41,1 μ g/dm³, a z rzeki Pilicy 76,1 i 72,1 μ g/dm³. Natomiast w wodzie oczyszczonej w procesie koagulacji i poddanej chlorowaniu przez 24 godziny stężenie CHCl₃ było równe odpowiednio 17,5 i 32,0 μ g/dm³ oraz 41,1 i 45,1 μ g/dm³.

Stężenie bromodichlorometanu w wodach nieczyszczonych poddanych chlorowaniu wynosiło 2,8 i 7,8 μ g/dm³ w przypadku rzeki Warty oraz 7,9 i 10,1 μ g/dm³ dla rzeki Pilicy. Stężenie CHCl₂Br w wodach oczyszczonych w procesie koagulacji i chlorowanych było odpowiednio równe 4,3; 10,7; 7,3 i 9,8 μ g/dm³. Ponadto w próbkach oczyszczonych wód z czerwca wykryto obecność CHClBr₂ w stężeniu 0,7 i 0,6 μ g/dm³.

Tabela 3

Stężenia THM w wodzie powierzchniowej pobranej w kwietniu i w wodzie oczyszczonej w procesie koagulacji Table 3

| Droko | Wede | | THM-PT | | | |
|--------|---------------|-------------------|----------------------|---------------------|-------------------|---|
| кzека | woua | CHCl ₃ | CHCl ₂ Br | CHClBr ₂ | CHBr ₃ | [µg/dm ³ CHCl ₃] |
| Worto | surowa | 21,6 | 2,8 | nw | nw | 23,6 |
| Warta | po koagulacji | 17,5 | 4,3 | nw | nw | 20,6 |
| Dilion | surowa | 76,1 | 7,9 | nw | nw | 81,6 |
| Pilica | po koagulacji | 41,1 | 7,3 | nw | nw | 46,4 |

THM concentration in surface water collected in April 2016 and in water purified in the coagulation process

Tabela 4

Stężenia THM w wodzie powierzchniowej pobranej w czerwcu i w wodzie oczyszczonej w procesie koagulacji Table 4

|--|

| Dasha | Wede | | THM-PT | | | |
|--------|---------------|-------------------|----------------------|---------------------|-------------------|---|
| клека | woua | CHCl ₃ | CHCl ₂ Br | CHClBr ₂ | CHBr ₃ | [µg/dm ³ CHCl ₃] |
| Worto | surowa | 41,1 | 7,8 | nw | nw | 46,9 |
| warta | po koagulacji | 32,0 | 10,7 | 0,7 | nw | 40,2 |
| Dilion | surowa | 72,1 | 10,1 | nw | nw | 79,5 |
| Pilica | po koagulacji | 45,1 | 9,8 | 0,6 | nw | 52,6 |



Rys. 1. Procent obniżenia barwy, mętności, OWO, RWO, THM-PT w procesie koagulacji Fig. 1. Percentage of removal of colour, turbidity, TOC, DOC, THM-PF in coagulation process

Efektywność koagulacji w usunięciu materii organicznej oznaczonej jako OWO wynosiła w przypadku wody z rzeki Warty 44 i 48%, a wody z rzeki Pilicy 41 i 48%. Potencjał tworzenia trihalometanów THM-PT w wodach oczyszczonych podanych

chlorowaniu był o 13 i 14% oraz 34 i 43% niższy niż w nieoczyszczonych wodach poddanych chlorowaniu pobranych odpowiednio z rzek Warty i Pilicy. W przypadku rzeki Pilicy otrzymane obniżenie wartości THM-PT było wyższe w porównaniu z wcześniej uzyskanymi wynikami [8].

Procentowe obniżenie podczas procesu koagulacji barwy, mętności, zawartości ogólnego i rozpuszczonego węgla organicznego (OWO i RWO), wartości potencjału tworzenia trihalometanów (THM-PT) w wodach powierzchniowych pobranych w kwietniu (Pilica i Warta IV) i czerwcu (Pilica i Warta VI) 2016 roku przedstawiono na rysunku 1.

Chociaż podczas procesu koagulacji usuwana była znacząca część materii organicznej, jednak pozostała część nadal charakteryzowała się wysokim potencjałem tworzenia THM. W pracy [12] wskazano udział wydzielonych grup związków organicznych w powstawaniu trihalometanów. Ponadto zawartość węgla organicznego jest tylko jednym z czynników warunkujących powstawanie THM. Inne czynniki wpływające na mechanizm powstawania trihalometanów to pH, czas, temperatura, dawka i czas kontaktu z chlorem, obecność bromków [13].

Podsumowanie

W warunkach prowadzenia koagulacji przy użyciu koagulantu wstępnie zhydrolizowanego PAX-XL1910S obniżenie utlenialności i zawartości OWO w zależności od miejsca (rzeka Warta i Pilica) i czasu (kwiecień i czerwiec) pobranych wód wynosiło odpowiednio 44-61% i 41-48%, a wartości UV₂₅₄ 46-54%. Potencjał tworzenia trihalometanów THM-PT po 24-godzinnym kontakcie wody powierzchniowej z chlorem wynosił 24-82 µg CHCl₃/dm³. THM-PT w wodach oczyszczonych w procesie koagulacji był o 13-43% niższy niż w nieczyszczonych wodach powierzchniowych poddawanych chlorowaniu. Stężenie trichlorometanu stanowiło 75-91% sumy zawartości THM w badanych wodach. Niższe stężenia THM otrzymano w wodzie pochodzącej z rzeki Warty, chociaż charakteryzowała się wyższą zawartością substancji organicznych niż woda z rzeki Pilicy.

Podziękowania

Praca została sfinansowana ze środków przeznaczonych na badania statutowe BS/MN-402-301/2016.

Literatura

- Guidelines for Drinking-water Quality. Fourth Edition. Geneva: World Health Organization (WHO); 2011. www.sswm.info/library/4139.
- [2] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 13 listopada 2015 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. DzU 2015, Nr 0, poz. 1989.
- [3] Kowal LA, Świderska-Bróż M. Oczyszczanie wody. Podstawy teoretyczne i technologiczne, procesy i urządzenia. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 2009.
- [4] Nawrocki J, redaktor. Uzdatnianie wody. Procesy fizyczne, chemiczne i biologiczne, część 1. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 2010.
- [5] Hussain S, van Leeuwen J, Chow Ch, Beecham S, Kamruzzaman M, Wang D, et al. Removal of organic contaminants from river and reservoir waters by three different aluminum-based metal salts: Coagulation adsorption and kinetics studies. Chem Eng J. 2013;225:394-405. DOI: 10.1016/j.cej.2013.03.119.

- [6] Świderska-Bróż M, Wolska M. Usuwanie frakcji ogólnego węgla organicznego z wody powierzchniowej w procesie koagulacji. Ochr Środow. 2011;33(1):9-12.www.os.not.pl.
- [7] Wang D, Zhao Y, Xie J, Chow ChWK, van Leeuwen J. Characterizing DOM and removal by enhanced coagulation: A survey with typical Chinese source waters. Sep Purif Technol. 2013;110:188-195. DOI: 10.1016/j.seppur.2013.03.020.
- [8] Dąbrowska L, Ogrodnik A, Rosińska A. Wpływ skuteczności usuwania materii organicznej w procesie koagulacji na stężenie THM w chlorowanej wodzie. Roczn Ochr Środow. 2016;18(2):455-467.www.ros.edu.pl.
- [9] Mołczan M, Szlachta M, Karpińska A, Biłyk A. Zastosowanie absorbancji właściwej w nadfiolecie (SUVA) w ocenie jakości wody. Ochr Środow. 2006;28(4):11-16. www.os.not.pl.
- [10] Szlachta M, Adamski W. Ocena skuteczności usuwania naturalnych związków organicznych w wody w procesie koagulacji objętościowej. Ochr Środow. 2008;30(3):9-13. www.os.not.pl.
- [11] Matilainen A, Vepsäläinen M, Sillanpää M. Natural organic matter removal by coagulation during water treatment: A review. Adv Colloid Interfac. 2010;159;189-197.DOI: 10.1016/j.cis.2010.06.007.
- [12] Włodyga-Bergier A, Bergier T. Charakterystyka prekursorów lotnych ubocznych produktów chlorowania wody w sieci wodociągowej Krakowa. Ochr Środow. 2011;33(3):29-33.www.os.not.pl.
- [13] Hong HC., Liang Y, Han BP, Mazumder A, Wong MH. Modeling of trihalomethane (THM) formation via chlorination of the water from Dongjiang River (source water for Hong Kong's drinking water). Sci Total Environ. 2007;385:48-54.DOI: 10.1016/jscitotenv.2007.07.031.

THM PRECURSORS REMOVAL FROM SURFACE WATER IN THE COAGULATION PROCESS

Department of Chemistry, Water and Wastewater Technology, Faculty of Infrastructure and Environment Czestochowa University of Technology

Abstract: The aim of this study was to evaluate the effectiveness of the coagulation process using pre-hydrolyzed polyaluminium chloride in reducing the level of pollution of surface water with organic substances. Water collected in April and June 2016, from the Pilica river in Sulejow and the Warta river in Czestochowa was used in the study. In water after the coagulation process, a reduction in the content of organic compounds assayed as TOC by 41-48% was obtained, and assayed as oxygen consumption by 44-61%. In untreated surface water as well as in water after the coagulation process, presence of trihalomethanes THM was not determined. However, their presence was demonstrated in water after the chlorination process. In water after the coagulation process subjected to chlorination, CHCl₃ concentration ranged from 17.5 to 45.1 μ g/dm³ and the concentration of CHCl₂Br ranged from 4.3 to 10.7 μ g/dm³. These were values by 13-43% lower than THM concentration obtained in untreated surface water subjected to chlorination. Although during the coagulation process a significant portion of organic matter was removed, yet the remaining part was still characterized by a high THM formation potential. The lowest THM concentration was obtained in water originating from the Warta river, although it was characterized by a higher content of organic substances.

Keywords: coagulation, organic matter, chlorination, trihalomethanes, surface water

Iwona DESKA¹, Ewa OCIEPA¹, Maciej MROWIEC¹ i Katarzyna ŁACISZ¹

BADANIE WPŁYWU HYDROŻELU NA ZDOLNOŚCI RETENCYJNE ZIELONYCH DACHÓW

INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF HYDROGEL ADDITION ON THE RETENTION CAPACITY OF GREEN ROOFS

Abstrakt: Postępujący rozwój i urbanizacja wpływają na kształtowanie odpływu wód opadowych ze zlewni. Wzrost stopnia uszczelnienia powierzchni powoduje zwiększanie natężenia spływu powierzchniowego, co często przyczynia się do podwyższenia zagrożenia powodziowego. W związku z tym na terenach silnie zurbanizowanych, obok tradycyjnych systemów kanalizacji deszczowej, coraz częściej stosuje się rozwiązania mające na celu zagospodarowanie wód deszczowych w miejscu wystąpienia opadu. Rozwiązania te noszą nazwę zrównoważonych systemów drenażu. Jednym z takich rozwiązań są zielone dachy. W artykule przedstawiono wyniki badań zdolności retencyjnych czterech modeli zielonych dachów, na których zastosowano zróżnicowane substraty dachowe. Jedno podłoże glebowe stanowił tradycyjny substrat dachowy bez domieszek, dwa podłoża stanowiły substraty z domieszkami hydrożelu, odpowiednio wynoszącymi około 1 i 0,25% wagowych. Jako czwarte podłoże zastosowano substrat dachowy z domieszką keramzytu i perlitu ogrodniczego. Na modelach zielonych dachów nie zastosowano roślinności, aby badania dotyczyły wyłącznie zdolności retencyjnych zastosowanych substratów. Pierwsza część eksperymentu opisanego w artykule polegała na badaniu zdolności retencyjnych substratów dachowych podczas pierwszego symulowanego opadu oraz opadu występującego po długim okresie bezdeszczowym (substrat i inne elementy modelu zielonego dachu w stanie powietrzno suchym). W tym przypadku najlepsze zdolności retencyjne wykazał substrat z zawartością ok. 1% hydrożelu. Drugą co do wartości pojemnością retencyjną odznaczał się substrat zawierający ok. 0,25% wag. hydrożelu. Z kolei najsłabsze zdolności retencyjne posiadał substrat z dodatkiem materiałów silnie porowatych (keramzytu i perlitu ogrodniczego). Druga cześć eksperymentu polegała na badaniu zdolności retencyjnych substratów podczas opadu, jaki wystąpił po okresie bezdeszczowym, wynoszącym 4 doby. Otrzymane wyniki wskazują, że w tym przypadku najlepsze zdolności retencyjne wykazał substrat zawierający ok. 0,25% hydrożelu, drugą co do wartości chłonność posiadał substrat z dodatkiem i keramzytu, i perlitu ogrodniczego, trzecią co do wartości chłonność wykazywał substrat bez żadnych dodatków. Najsłabsza chłonność w tym przypadku posiadał substrat z dodatkiem około 1% hvdrożelu.

Słowa kluczowe: zielony dach, zdolności retencyjne, zagospodarowanie wód opadowych, substrat, hydrożel

Wprowadzenie

Cechą charakterystyczną obszarów silnie zurbanizowanych jest gęsta zabudowa i duży nieprzepuszczalnych, skutkuje udział powierzchni co znacznym utrudnieniem odprowadzania wód opadowych w głab gruntu i zakłóceniem przebiegu naturalnych procesów hydrologicznych, takich jak retencja i infiltracja [1, 2]. Na obszarach silnie zurbanizowanych ok. 55% opadu odpływa po powierzchni zlewni i może trafić do systemów kanalizacji deszczowej lub ogólnospławnej, podczas gdy spływ powierzchniowy na terenach niezurbanizowanych stanowi jedynie ok. 10% objętości opadu. W warunkach naturalnych ok. 40% wody opadowej jest w stanie odparować i powrócić do atmosfery, natomiast z terenów silnie zurbanizowanych odparowuje maksymalnie ok. 30% wody [3, 4]. Coraz większy stopień uszczelnienia powierzchni zlewni wiąże się z powstaniem

¹ Instytut Inżynierii Środowiska, Wydział Infrastruktury i Środowiska, Politechnika Częstochowska, ul. Brzeźnicka 60a, 42-200 Częstochowa, tel. 34 325 09 17, email: ideska@is.pcz.czest.pl

Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'15, Jarnołtówek, 14-17.10.2015

szeregu problemów, z których najpoważniejsze to zwiekszenie zagrożenia powodziowego, a także redukcja stopnia infiltracji wód opadowych do środowiska gruntowo-wodnego [5]. Występowanie zwiększonego zagrożenia powodziowego w miesiącach letnich jest związane z pojawianiem się gwałtownych opadów deszczu, podczas gdy w miesiącach zimowych i wiosennych może być spowodowane szybkim topnieniem śniegu i lodu [6]. W związku z możliwością występowania zagrożeń powodziowych należy dążyć do stosowania takich rozwiązań, które będą wspomagały działanie tradycyjnych systemów kanalizacyjnych i będą pozwalały na zagospodarowanie wody opadowej jak najbliżej miejsca, w którym opad występuje [2]. Rozwiązania te są elementem strategii określanej jako zrównoważone systemy drenażu ZSD (ang. SUDS - Sustainable Urban Drainage Systems lub LID - Low Impact Development) [1, 7]. Celem tej strategii jest zminimalizowanie wpływu powierzchni nieprzepuszczalnych i zabudowanych na obieg wody w ekosystemach, wiażące się ze wspieraniem lub przywracaniem naturalnego cyklu hydrologicznego w zlewniach oraz prowadzeniem działań na rzecz ochrony i poprawy jakości wód naturalnych, zarówno podziemnych, jak i powierzchniowych [7]. Zrównoważone systemy drenażu obejmują m.in. takie rozwiązania, jak: zastosowanie systemów do infiltracji wody opadowej [8] lub zbiorników retencyjno-infiltracyjnych [9], a także zastosowanie, zwłaszcza na obszarach silnie zurbanizowanych, powierzchni przepuszczalnych, umożliwiających bezpośrednie wsiąkanie wody opadowej w głąb gruntu [10]. Innym przykładem zrównoważonych systemów drenażu są systemy bioretencyjne (np. ogrody deszczowe) lub zielone dachy [11].

Zielone dachy, zwane także ekodachami lub dachami z roślinnością, to dachy złożone z wielu warstw, m.in.: warstwy drenażowej, warstwy filtracyjnej, warstwy substratu dachowego (gruntu) oraz porastającej go roślinności [12]. Zielone dachy, ze względu na przeznaczenie, sposób użytkowania i rodzaj zastosowanych roślin, można podzielić na: intensywne, semiintensywne oraz ekstensywne [13].

Pokrycie powierzchni dachowych warstwą roślinności niesie ze sobą wiele korzyści ekologicznych i ekonomicznych, takich jak m.in.: zwiększenie retencji wód opadowych i wiążące się z tym zmniejszenie zagrożenia powodziowego, poprawa właściwości cieplnych budynków i związana z tym oszczędność energii, redukcja efektu miejskiej wyspy ciepła, przedłużenie trwałości elementów pokrycia dachowego, poprawa i złagodzenie mikroklimatu miejskiego, pozytywny wpływ na jakość powietrza [5, 12, 14-17]. Nie do przecenienia jest także poprawa estetyki krajobrazu miejskiego [12, 15, 18]. Na zdolności retencyjne zielonych dachów wpływa bardzo wiele czynników, z których najistotniejsze to: rodzaj dachu (intensywny, ekstensywny, semiintensywny), spadek dachu, grubość substratu dachowego itp. [5, 19]. Wyniki badań dostępne w literaturze wskazują, że spośród zielonych dachów najlepsze zdolności retencyjne wykazują dachy intensywne [19]. Prowadzone dotychczas badania dowodzą, że w miarę zwiększania się spadku maleje zdolność retencyjna zielonych dachów [5].

Jednym z ważniejszych komponentów zielonych dachów jest warstwa gleby, którą obsadza się odpowiednią roślinnością (substrat dachowy) [20]. Zadaniem substratu jest stanowienie podłoża dla roślin, a także dostarczanie wody i składników odżywczych, niezbędnych do ich rozwoju [17, 20]. Jednocześnie substrat musi odznaczać się niską gęstością, aby nadmiernie nie obciążać konstrukcji budynku, musi być stabilny chemicznie i posiadać dostatecznie dobrą przepuszczalność powietrzną i zdolność swobodnego

oddawania wody, aby zapewnić dostatecznie dobre przewietrzenie korzeni roślin [20]. Pomimo tak ważnej roli, jaką spełnia substrat, w literaturze ciągle brak jest dostatecznej ilości wyników badań naukowych poświęconych temu ważnemu elementowi zielonych dachów [20]. W związku z tym istnieje potrzeba prowadzenia badań, które mogą przyczynić się nie tylko do lepszego poznania tego ważnego elementu zielonych dachów, ale także prowadzić do ciągłej poprawy jego jakości i, w konsekwencji, do wprowadzania modyfikacji, które mogą korzystnie wpływać na jego parametry i na rozwój roślin porastających zielony dach [18, 20].

Jedną z modyfikacji substratu dachowego może być zastosowanie domieszki substancji sorbujących wodę (superabsorbentów, polimerów hydrofilowych), których celem jest zwiększenie dostępności wody opadowej dla roślin, co może zwiększyć szansę na ich prawidłową wegetację podczas długotrwałych okresów bezopadowych, zwłaszcza w przypadku dachów ekstensywnych [18]. Jednym z takich dodatków może być hydrożel potasowy, np. usieciowany poliakrylan potasu. Dotychczas prowadzone badania potwierdzają, że dodatek hydrożelu może zwiększać pojemność wodną substratu, a tym samym umożliwiać magazynowanie wody, która może być wykorzystana przez rośliny w okresie suszy [17]. Zmiana charakterystyki zwykłego substratu dostępnego na rynku może znacząco wpływać na wegetację roślin zastosowanych na zielonym dachu, zwłaszcza w początkowym stadium wegetacji, gdy rośliny są słabo odporne na zmienne i niekorzystne warunki klimatyczne [20].

Eksperymenty scharakteryzowane w niniejszym artykule mają na celu zbadanie, jak dodatek substancji sorbujących wodę, takich jak: hydrożel, keramzyt oraz perlit, wpływa na zdolności retencyjne zielonych dachów.

Metodyka badań

Do konstrukcji modeli zielonych dachów wykorzystano 4 tace uprawowe o wymiarach wewnętrznych 55,7 × 55,7 × 7 cm, wykonane z wysokiej jakości lekkiego plastiku. W dnie każdej tacy (w prawym dolnym rogu) wykonano otwór i zainstalowano przewód służący do odprowadzania nadmiaru wody niezretencjonowanej przez elementy chłonne modelu dachu. Na dnie każdej z tac umieszczono matę drenażową Floradrain FD 25 (o wysokości 25 mm), przyciętą dokładnie do wymiarów dna tacy. Na każdej z mat ułożono włókninę filtracyjną typu SF o wymiarach 70 × 70 cm. W każdej z tak przygotowanych tac umieszczono 10 dm³ odpowiednio przygotowanego substratu dachowego, zwracając uwagę na to, by na całej powierzchni tacy, wynoszącej 31 dm², miąższość substratu była względnie stała. W tym przypadku wynosiła ona ok. 3,2 cm. Charakterystykę substratów zamieszczono w tabeli 1.

Doświadczenie składało się z 2 etapów. W pierwszym etapie badano zdolności retencyjne modeli zielonych dachów podczas pierwszego opadu oraz opadu, jaki wystąpił po długim okresie bezdeszczowym, wynoszącym 34 dni, gdy elementy drenażowe i substraty pozostawały w stanie powietrzno suchym (średnia wilgotność wagowa substratów wynosiła 4,86 \pm 1,57%). Powierzchnię substratu na każdym modelu dachu zraszano równomiernie odpowiednią ilością wody co najmniej do momentu uzyskania odpływu nadmiaru wody z modelu. Objętość wody zretencjonowanej na każdym modelu

dachu obliczono na podstawie różnicy między objętością wody rozsączonej na powierzchni substratu a objętością wody, która odpłynęła otworem w dnie tacy.

W drugim etapie badano zdolności retencyjne modeli zielonych dachów po okresie bezdeszczowym wynoszącym 4 doby według tej samej metodyki.

Tabela 1

Table 1

| Properties of substrates used in the experiments | | | | | | | | | |
|--|--|--|---------------------------|--|--|--|--|--|--|
| Nr i oznaczenie modelu zielonego dachu | Skład substratu | Gęstość substratu [kg∙m ⁻³] | Masa substratu [kg] | | | | | | |
| Model 1 | Substrat "Ogród dachowy" - 12,120 kg | 1212,15 ±12,10 | 12,120 | | | | | | |
| Model 2 | Substrat "Ogród dachowy" - 12,000 kg Hydrożel potasowy - 0,120 kg | 1212,15 ±12,10 | 12,120 | | | | | | |
| Model 3 | Substrat "Ogród dachowy" - 12,090 kg Hydrożel potasowy - 0,030 kg | 1212,15 ±12,10 | 12,120 | | | | | | |
| Model 4 | Substrat "Ogród dachowy" - 6,630 kg Keramzyt - 0,597 kg Perlit ogrodniczy - 0,398 kg | 762,51 ±41,03 | 7,625 | | | | | | |

Właściwości substratów dachowych zastosowanych w badaniach

Badania były prowadzone w warunkach laboratoryjnych od 21.05.2015 r. do 04.09.2015 r. Dzięki ustawieniu stanowisk badawczych bezpośrednio pod świetlikiem dachowym możliwe było odpowiednie nasłonecznienie powierzchni substratów oraz zachowanie dobowych wahań temperatury. Temperatura powietrza panująca przy największym nasłonecznieniu tac uprawowych (w godz. 11.00-15.00) zawarta była w przedziale od 30,1 do 41,4°C. Minimalna temperatura odnotowana w porze nocnej wynosiła 25,2°C. Wilgotność powietrza wahała się w granicach od 27 do 58%.

Wyniki badań i dyskusja

Na rysunku 1 przedstawiono wykresy pokazujące objętość wody zatrzymanej na każdym modelu: a) podczas pierwszego zasymulowanego opadu; b) podczas opadu, jaki miał miejsce po 34 dniach bezdeszczowych (substraty w stanie powietrzno suchym).

Wyniki przedstawione na rysunku 1a wskazują, że podczas pierwszego opadu najlepsze zdolności retencyjne wykazał model 2, na którym zastosowano substrat z dodatkiem ok. 1% wag. hydrożelu. Objętość zretencjonowanej wody wynosiła w tym przypadku 12,095 dm³. Druga co do wartości objętość wody (7 dm³) została zretencjonowana na modelu 3, gdzie substrat zawierał ok. 0,25% wag. hydrożelu. Trzecią w kolejności ilość wody (5,746 dm³) zatrzymał model 1 z substratem bez dodatków. Najsłabsze zdolności retencyjne podczas pierwszego opadu wykazał model 4 z substratem zawierającym domieszkę keramzytu i perlitu ogrodniczego (objętość zretencjonowanej wody 4,055 dm³).

Podczas opadu, jaki został zasymulowany po 34 dniach bezdeszczowych i równocześnie po 106 dniach od pierwszego opadu (rys. 1b), różnice w objętości wody zatrzymanej przez poszczególne modele nie były już tak duże, jak w przypadku pierwszego opadu. Najwyższą zdolność retencyjną wykazał w tym przypadku model 3 (objętość zatrzymanej wody 5,155 dm³). Nieznacznie mniejsza objętość wody została

zretencjonowana na modelu 2 (4,835 dm³) i modelu 1 (4,644 dm³). Najmniejszą objętość wody (4,090 dm³), nieznacznie wyższą od zatrzymanej podczas pierwszego opadu, zretencjonował model 4.



a)

Rys. 1. Objętość wody zatrzymanej na modelach zielonych dachów podczas: a) pierwszego opadu oraz b) opadu, jaki wystąpił po 34 dniach bezdeszczowych



Na rysunku 2 zamieszczono wykres pokazujący uśrednioną objętość wody zretencjonowaną na każdym modelu zielonego dachu w trakcie 3 symulowanych opadów, jakie następowały po okresach bezopadowych trwających 4 doby.

Wyniki wskazują, że najlepsze zdolności retencyjne, podobnie jak w przypadku 34-dniowego okresu bezdeszczowego, wykazał model 3 (substrat z dodatkiem ok. 0,25% wag. hydrożelu). Uśredniona objętość zatrzymanej wody wyniosła w tym przypadku 2,228 \pm 0,390 dm³. Drugą co do wartości uśrednioną objętość wody (2,041 \pm 0,313 dm³) zatrzymał model 4 (substrat z domieszką materiałów silnie porowatych - perlitu ogrodniczego i keramzytu), który w przypadku długich okresów bezopadowych wykazywał najsłabsze zdolności retencyjne. Trzecia co do wartości objętość wody (1,923 \pm 0,418 dm³) została zretencjonowana przez model 1 (substrat dachowy bez domieszek). Najsłabsze zdolności retencyjne po 4 dniach bezdeszczowych wykazał model 2 (1,829 \pm 0,422 dm³ zatrzymanej wody), gdzie substrat zawierał dodatek ok. 1% wag. hydrożelu.

Otrzymane wyniki wskazują, że dodatek hydrożelu, jak również substancji silnie porowatych (keramzytu i perlitu ogrodniczego), wpływał na zdolności retencyjne zielonych dachów. O tym, czy był to wpływ pozytywny czy negatywny, decydowała długość okresu bezdeszczowego, która w niniejszych badaniach była silnie skorelowana ze stopniem przesuszenia substratów i innych elementów drenażowych modeli zielonych dachów, z uwagi na stabilne czynniki atmosferyczne panujące w laboratorium w okresie, w którym były prowadzone badania (zbliżone dobowe zmiany temperatury i wilgotności powietrza).



Rys. 2. Uśredniona objętość wody zatrzymanej na modelach zielonych dachów podczas opadu, jaki wystąpił po 4 dniach bezdeszczowych

Fig. 2. Average volume of water stopped on green roof models during the precipitation that occurred after 4 antecedent dry days

Wyniki wskazuja, że jedynie podczas pierwszego opadu duży dodatek hydrożelu (ok. 1% wag.) bardzo znacząco zwiększył zdolności retencyjne substratu dachowego. Podczas następnych opadów największe objętości wody zatrzymywał substrat z mniejszym dodatkiem hydrożelu (ok. 0,25% wag.). Przy krótszym okresie bezopadowym substrat z wieksza zawartościa hydrożelu posiadał nawet słabsze zdolności retencyjne niż substrat bez żadnych dodatków lub z dodatkiem materiałów silnie porowatych. W trakcie prowadzenia badań zaobserwowano wyraźny spadek zdolności retencyjnych substratów z domieszkami hydrożelu wraz z upływem czasu (rys. 1), ponieważ objętości zatrzymanej wody podczas pierwszego opadu były znacznie wyższe niż podczas opadu, jaki wystąpił 106 dni później (opad po 34 dniach bezdeszczowych), mimo że w jednym i w drugim przypadku elementy drenażowe modeli dachów i substraty znajdowały się w stanie powietrzno suchym. Ten znaczny spadek zdolności retencyjnych modeli 2 i 3 był spowodowany tym, że hydrożel znajdujący się w wierzchnich warstwach substratu uległ stosunkowo szybkiemu rozkładowi pod wpływem promieniowania słonecznego (UV). Ubytek hydrożelu był znaczny z uwagi na względnie cienką warstwę substratu (jedynie 3,2 cm) i brak obecności roślin, które utrudniałyby dostęp promieni słonecznych do powierzchni substratu. Spadek efektywności działania hydrożelu w substratach po około 5 miesiacach od założenia modeli zielonych dachów zauważyli w swych badaniach Savi i in. [17]. Jednak w przypadku prowadzonych przez nich badań na modelach zielonych dachów zastosowano roślinność oraz grubsze warstwy substratów.

Wnioski

- Dodatek hydrożelu wpływa na zdolności retencyjne substratów dachowych. W przypadku pierwszego opadu (elementy drenażowe oraz substraty dachowe w stanie powietrzno suchym) najwięcej wody zretencjonował substrat z dodatkiem ok. 1% wag. hydrożelu, natomiast drugą co do wielkości ilość wody zatrzymał substrat z dodatkiem ok. 0,25% wag. hydrożelu.
- 2. W przypadku opadu, jaki wystąpił po 34 dniach bezdeszczowych (elementy drenażowe oraz substraty w stanie powietrzno suchym), najwyższą objętość wody zretencjonował substrat z dodatkiem ok. 0,25% wag. hydrożelu. Drugą co do wartości objętość wody zatrzymał substrat z dodatkiem ok. 1% wag. hydrożelu, natomiast najmniejszą objętość wody zretencjonował substrat z dodatkiem materiałów porowatych keramzytu i perlitu ogrodniczego. Na uwagę zasługuje to, że w stosunku do pierwszego opadu w bardzo dużym stopniu zmniejszyła się zdolność retencyjna substratu z zawartością ok. 0,25% hydrożelu oraz substratu bez dodatków, natomiast prawie nie uległa zmianie zdolność retencyjna substratu z dodatkiem keramzytu i perlitu ogrodniczego.
- 3. W przypadku opadu, jaki wystąpił po 4 dniach bezdeszczowych, najwyższą zdolność retencyjną wykazywał substrat z dodatkiem ok. 0,25% hydrożelu. Drugą co do wielkości uśrednioną objętość wody zatrzymywał substrat z dodatkiem substancji silnie porowatych keramzytu i perlitu. Z kolei najsłabszą zdolność retencyjną wykazywał substrat z dodatkiem ok. 1% wag. hydrożelu.
- 4. Otrzymane wyniki wskazują, że zbyt duży dodatek hydrożelu może negatywnie wpływać na zdolności retencyjne substratów dachowych.
- 5. Dodatek substancji silnie porowatych (keramzytu i perlitu ogrodniczego) może wpływać korzystnie na zdolności retencyjne substratów dachowych zwłaszcza podczas opadów występujących po względnie krótkich okresach bezdeszczowych.

Podziękowania

Praca została sfinansowana w ramach badań statutowych BS-PB/401/306/11.

Literatura

- Burszta-Adamiak E. Analysis of the retention capacity of green roofs. J Water Land Dev. 2012;16(I-IV):3-9. http://www.itp.edu.pl/wydawnictwo/journal/16_2012_I_VI/artykuly/ Burszta%20Adamiak.pdf.
- [2] Burszta-Adamiak E, Mrowiec M. Modelling of green roofs' hydrologic performance using EPA's SWMM. Water Sci Technol. 2013;68(1):36-42. DOI: 10.2166/wst.2013.219.
- [3] Mrowiec M, Sobczyk M. Ekologiczne zagospodarowanie wód opadowych zielone dachy. Woda-Środowisko-Obszary Wiejskie. 2014;14(48):53-61. http://www.itep.edu.pl/wydawnictwo/woda/ zeszyt_48_2014/artykuly/Mrowiec%20Sobczyk.pdf.
- [4] Karczmarczyk A, Mosiej J. Racjonalne zagospodarowanie wód opadowych na terenach o zwartej i rozproszonej zabudowie. Ekoinnowacje na Mazowszu. Poradnik transferu technologii w ochronie środowiska. Cz. II - Gospodarka wodna. 2011. http://www.ekoinnowacjenamazowszu.pl/files/ podrecznik/misc/Racjonalne_zagospodarowanie_wod_opadowych.pdf.
- [5] Getter KL, Rowe DB, Andresen JA. Quantifying the effect of slope on extensive green roof stormwater retention. Ecol Eng. 2007;31:225-231. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2007.06.004.

- [6] Malmur R, Mrowiec M. Zbiornik retencyjno-przerzutowy jako nowe rozwiązanie przerzutu ścieków opadowych do odbiorników wodnych. Roczn Ochr Środow. 2013;15:2339-2351. http://ros.edu.pl/images/roczniki/2013/pp_2013_153.pdf.
- USEPA. Reducing Stormwater Costs through Low Impact Development (LID) Strategies and Practices, EPA 841-F-07-006, December 2007. http://www.nrc.gov/docs/ML1102/ML110270042.pdf.
- [8] Ociepa E. Sposoby ograniczenia niekorzystnego wpływu zrzutu ścieków opadowych. Chem Dydakt Ekol Metrol. 2011;16(1-2):47-50. http://tchie.uni.opole.pl/freeCDEM/CDEM11/Ociepa_CDEM16%281-2%29.pdf.
- Mrowiec M. Wyznaczanie objętości zbiorników infiltracyjnych z zastosowaniem wzorów IDF. Inż Ochr Środow. 2011;14(1):73-86. https://is.pcz.pl/static/pdf/2011/zeszyt1/2011_1_7-Mrowiec.pdf.
- [10] Geiger W, Dreiseitl H. Nowe sposoby odprowadzania wód deszczowych. Poradnik. Bydgoszcz: Wyd PROJPRZEM-EKO Sp.z.o.o.; 1999.
- [11] Burszta-Adamiak E. Zagospodarowanie spływów opadowych za pomocą systemów bioretencji. Rynek Instal. 2011;3:91-93. http://www.rynekinstalacyjny.pl/artykul/id1734,zagospodarowanie-splywowopadowych-za-pomoca-systemow-bioretencji.
- [12] Burszta-Adamiak E, Łomotowski J, Wiercik P. Zielone dachy jako rozwiązania poprawiające gospodarkę wodami opadowymi w miastach. Inż Ekol. 2014;39:26-32. DOI: 10.12912/2081139X.47.
- [13] Czemiel-Berndtsson J, Bengtsson L, Jinno K. Runoff water quality from intensive and extensive vegetated roofs. Ecol Eng. 2009;35:369-380. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2008.09.020.
- [14] Czemiel-Berndtsson J. Green roof performance towards management of runoff water quantity and quality: a review. Ecol Eng. 2010;36:351-360. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2009.12.014.
- [15] Bengtsson L, Grahn L, Olsson J. Hydrological function of a thin extensive green roof in southern Sweden. Nordic Hydrol. 2005;36(3):259-268. http://hr.iwaponline.com/content/36/3/259.
- [16] Ociepa-Kubicka A. Ekonomiczne i ekologiczne aspekty zielonych dachów. Zesz Nauk Wyższej Szkoły Bankowej we Wrocławiu. 2015;15(2):289-296. http://ojs.wsb.wroclaw.pl/index.php/ WSBRJ/article/view/105.
- [17] Savi T, Marin M, Boldrin D, Incerti G, Andri S, Nardini A. Green roofs for a drier world: Effects of hydrogel amendment on substrate and plant water status. Sci Total Environ. 2014;490:467-476. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2014.05.020.
- [18] Farrell C, Ang XQ, Rayner JP. Water-retention additives increase plant available water in green roof substrates. Ecol Eng. 2013;52:112-118. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2012.12.098.
- [19] Mentens J, Raes D, Hermy M, Green roofs as a tool for solving the rainwater runoff problem in the urbanized 21st century? Landscape Urban Plan. 2006;77:217-226. DOI: 10.1016/j.landurbplan.2005.02.010.
- [20] Young T, Cameron DD, Sorrill J, Edwards T, Phoenix GK. Importance of different components of green roof substrate on plant growth and physiological performance. Urban Urban Green. 2014;13:507-516. DOI: 10.1016/j.ufug.2014.04.007.

INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF HYDROGEL ADDITION ON THE RETENTION CAPACITY OF GREEN ROOFS

Institute of Environmental Engineering, Faculty of Infrastructure and Environment Czestochowa University of Technology

Abstract: Progressive economic development and urbanisation influence the characteristics of the stormwater runoff. Persistent sealing of drainage basin surface prompts the rise of runoff intensity. This results in a rise of threat of flood. Therefore, in urbanized areas in addition to the traditional sewer systems are used the ecological sustainable urban drainage systems (SUDS). One of these solutions are the green roofs. The paper presents the results of investigation of retention capacities of 4 green roof models with following substrates: the typical green roof substrate, the substrate with addition of about 1% of hydrogel, the substrate with addition of about 0.25% of hydrogel, the substrate with addition of expanded clay and perlite. In the models weren't applied the vegetation layers in order to explore only the retention capacities of substrates and drainage layers. The objective of the first part of experiment described in the paper was to investigate the retention capacities of roof substrates and drainage layers.

were air-dry). The best retention capacity had in this case the substrate with addition of about 1% of hydrogel. The second largest retention capacity had the substrate with addition of about 0.25% of hydrogel. The weakest retention capacity had the substrate with addition of expanded clay and perlite. The objective of second part of experiment was to investigate the retention capacities of green roof substrates after 4 antecedent dry days. In this case the best retention capacity had the substrate with addition of about 0.25% of hydrogel. The second largest retention capacity had the substrate with addition of expanded clay and perlite. The weakest retention capacity had the substrate with addition of expanded clay and perlite. The weakest retention capacity had the substrate with addition of expanded clay and perlite. The weakest retention capacity had the substrate with addition of expanded clay and perlite. The weakest retention capacity had the substrate with addition of expanded clay and perlite. The weakest retention capacity had the substrate with addition of expanded clay and perlite. The weakest retention capacity had the substrate with addition of expanded clay and perlite. The weakest retention capacity had the substrate with addition of expanded clay and perlite. The weakest retention capacity had the substrate with addition of expanded clay and perlite. The weakest retention capacity had the substrate with addition of expanded clay and perlite.

Keywords: green roof, retention capacity, stormwater management, substrate, hydrogel

Jarosław GÓRSKI¹, Łukasz BĄK¹ i Bartosz SZELĄG¹

JAKOŚĆ WODY I OSADÓW DENNYCH ZBIORNIKA WODNEGO LUBIANKA W STARACHOWICACH

THE QUALITY OF WATER AND BOTTOM SEDIMENTS IN LUBIANKA WATER RESERVOIR LOCATED IN STARACHOWICE

Abstrakt: Określenie ilości osadów dennych gromadzonych w zbiornikach przepływowych ma podstawowe znaczenie w obliczeniu tempa ich zamulania, a tym samym szacowaniu czasu, po upływie którego powinno się je oczyścić z namułów. Zagospodarowanie osadów dennych wydobytych z dna zbiornika możliwe jest wyłacznie po rozpoznaniu ich jakości, która jest ściśle związana z charakterem zlewni, sposobem jej zagospodarowania, a tym samym z jakością spływu powierzchniowego trafiającego do cieku i zbiornika. W artykule przedstawiono wyniki badań stężeń wybranych metali ciężkich (Fe, Hg, Pb, Zn, Ni, Mn, Cu, Cr, Cd) w osadach i wodzie zbiornika zaporowego zlokalizowanego w południowej części miasta Starachowice, na cieku Lubianka, którego przeważającą część zlewni stanowią lasy. Badania terenowe przeprowadzono dwukrotnie: pod koniec czerwca 2012 r., pobierając 8 próbek osadów dennych w stanie quasi-nienaruszonym i dzieląc je do analiz na 20 cm warstewki, oraz na początku marca 2013 r., kiedy zbiornik pokryty był pokrywą lodową - 3 próbki. W przypadku badań jakości wody oprócz metali ciężkich (łącznie 11 próbek) wykonano w 2012 r. podstawowe badania fizykochemiczne (pH, temperatura, azotany, tlen rozpuszczony, zasolenie) przy pomocy przenośnego miernika wyposażonego w odpowiednie sondy, prowadząc pomiary w pionach co 0,5 i 1,0 m. Odnotowane maksymalne stężenia metali ciężkich dla analizowanych próbek osadów dennych i wody wynosiły odpowiednio: 1170 mg kg⁻¹ i $642 \ \mu g \cdot dm^{-3}$ (Fe), 0,0023 $mg \cdot kg^{-1}$ i 0,0020 $\mu g \cdot dm^{-3}$ (Hg), 14,35 $mg \cdot kg^{-1}$ i 7,14 $\mu g \cdot dm^{-3}$ (Pb), 7,44 $mg \cdot kg^{-1}$ i 74,15 μ g·dm⁻³ (Zn), 5,98 mg·kg⁻¹ i 5,79 μ g·dm⁻³ (Ni), 815 mg·kg⁻¹ i 794 μ g·dm⁻³ (Mn), 3,69 mg·kg⁻¹ i 35,12 µg·dm⁻³ (Cu), 3,73 mg·kg⁻¹ i 46,86 µg·dm⁻³ (Cr), 4,37 mg·kg⁻¹ i 0,48 µg·dm⁻³ (Cd).

Słowa kluczowe: metale ciężkie, osady denne, zbiornik wodny

Wprowadzenie

Zbiorniki retencyjne są nieodłącznym elementem krajobrazu, szczególnie na obszarach o niskich zasobach wodnych. Pełnią jednocześnie różne funkcje, wśród których dominują przede wszystkim rekreacyjna (turystyka, wędkarstwo), retencyjna (magazynowanie wody dla potrzeb przemysłu, rolnictwa, mieszkalnictwa), przeciwpowodziowa czy energetyczna (elektrownie wodne). Determinują one sposób funkcjonowania zbiornika, określając kryteria zapewniające właściwe jego użytkowanie. Dla zbiorników przeciwpowodziowych najważniejsze wydają się parametry ilościowe wody (pojemność użytkowa), które umożliwią w przypadku wezbrania zmniejszenie przepływów maksymalnych i opóźnienie czasu trwania fali powodziowej, zaś w zbiornikach rekreacyjnych kluczowym problemem jest natomiast jakość wody i osadów dennych [1].

W województwie świętokrzyskim zaplanowano do realizacji, przebudowy bądź modernizacji 174 zbiorniki, z czego 46 miało powstać w latach 2007-2010, 63 w okresie 2011-2015, a 65 po 2015 roku [2]. Wszystkie zbiorniki wodne zlokalizowane na rzekach ulegają naturalnym procesom zamulania, których tempo jest zróżnicowane i zależy od wielu czynników. Można zaliczyć do nich reżim hydrologiczny zlewni, procesy erozyjne,

¹ Wydział Inżynierii Środowiska, Geomatyki i Energetyki, Politechnika Świętokrzyska, al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 7, 25-314 Kielce, tel. 41 342 47 35, email: jgorski@tu.kielce.pl

Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'14, Jarnołtówek, 15-17.10.2014

rodzaj gleb, zagospodarowanie i użytkowanie powierzchni terenu zlewni oraz działalność człowieka [3]. Wprowadzane do ekosystemów wodnych zanieczyszczenia podlegają procesowi transportu, w wyniku którego następuje ich migracja na różne odległości. Pewna część tych związków ulega depozycji w osadach dennych w sposób mniej lub bardziej trwały. Jakość wody oraz skład materiału dennego uwarunkowany jest wieloma czynnikami naturalnymi i antropogenicznymi. Wynika on z budowy geologicznej zlewni, geomorfologii terenu, warunków klimatycznych, sposobu zagospodarowania i użytkowania zlewni, rodzaju i ilości zanieczyszczeń docierających do wód powierzchniowych, a także przemian chemicznych i biochemicznych zachodzących w wodzie i osadach oraz na granicy tych faz [4-7]. Wpływ antropopresji na jakość wód powierzchniowych (rzek i zbiorników wodnych) został potwierdzony naukowo [4, 8, 9].

Zanieczyszczenie wód i osadów dennych substancjami o właściwościach toksycznych stanowi jedno z największych zagrożeń dla środowiska naturalnego. Szczególnie niebezpieczne są metale ciężkie, które nie tylko nie ulegają procesom biodegradacji, lecz podlegają akumulacji w różnych elementach ekosystemów wodnych, najczęściej w wyniku wytrącania, sedymentacji substancji nierozpuszczalnych oraz sorpcji przez ilaste składniki osadów [10-14]. Związki te mogą stanowić wtórne źródło zanieczyszczeń, które mimo odcięcia źródeł pierwotnych przez długie lata stwarza zagrożenie zanieczyszczenia wód, a tym samym zagrożenie dla życia biologicznego w danym zbiorniku. Dzieje się tak dlatego, że w sprzyjających warunkach może nastąpić ich uwolnienie z osadu do toni wodnej, wniknięcie do łańcucha troficznego, a tym samym ich uczestnictwo w dalszych etapach obiegu w ekosystemie [15-17].

Celem pracy była ocena poziomu zanieczyszczenia środowiska wodnego zbiornika Lubianka w Starachowicach na podstawie oznaczenia zawartości metali ciężkich w wodzie i osadach dennych.

Materiał i metody

Opis obiektu

Zbiornik wodny Lubianka utworzony na rzece o tej samej nazwie zlokalizowany jest w południowej części Starachowic, a jego prawy brzeg stanowi niemalże granice miasta. Rzeka Lubianka jest prawobrzeżnym dopływem Kamiennej i bierze swój początek ze źródeł wypływających na wysokości około 319 m n.p.m. w północnej części Sieradowickiego Parku Krajobrazowego w pobliżu miejscowości Nowa Wieś. Całkowita długość Lubianki wynosi około 16,5 km, a powierzchnia zlewni po ujście do Kamiennej równa się 57,10 km². Spadki podłużne cieku wahają się w granicach 3-10‰.

Zapora czołowa zbiornika, o długości ok. 160 m, zlokalizowana jest w 4,7 km biegu rzeki Lubianka i zamyka zlewnię cząstkową o powierzchni 37,60 km². Na podstawie wykonanych w 2012 r. pomiarów batymetrycznych stwierdzono, że głębokość zbiornika zawiera się w przedziale od 0,5 do 7 m, co przy powierzchni zalewu równej około 30 ha (przy normalnym poziomie piętrzenia NPP = 222,00 m n.p.m.) pozwala oszacować jego pojemność na 869 tys. m³.

Misa jeziorna wraz z bezpośrednio przyległymi do niej terenami zbudowana jest z piasków podścielonych glinami i iłami. Rozpatrywaną zlewnię w większości pokrywają lasy (92%), w których dominują jodła i sosna, znajdujące się głównie na południe i zachód

od granic zbiornika. Pozostałe 8% stanowią osiedla domów jednorodzinnych, zlokalizowane od strony północnej akwenu.

Metodyka badań

Pobór próbek osadów dennych i wody ze zbiornika Lubianka wykonano dwukrotnie, po raz pierwszy 26.06.2012 r., a następnie 05.03.2013 r. W okresie letnim pobór realizowano z łodzi, a zimą z powierzchni pokrywy lodowej. Osady pobierano za pomocą próbopobieraka typu "Becker" do przezroczystych cylindrów o długości 1200 mm i średnicy wewnętrznej 57 mm. Ze względu na swoją konstrukcję (głowica tnącą pozwalająca na zamknięcie cylindra od dołu) umożliwił on pozyskanie próbek w stanie quasi-nienaruszonym (stanowiska 1-11 - rys. 1). Wodę do analiz laboratoryjnych pobierano przy użyciu batymetru z warstwy przydennej - stanowiska a, c, e f, g, h, i, 9, 10 i 11 (rys. 1). Ponadto 26.06.2012 r. do określenia podstawowych wskaźników jakości wody wykorzystano przenośny miernik wieloparametrowy YSI Professional Plus, prowadząc pomiary w pionach od dna zbiornika do powierzchni lustra wody ze skokiem co 0,5 m stanowiska a i b oraz co 1,0 m - stanowiska c-j (rys. 1). Umożliwił on pomiar wartości pH, temperatury, zasolenia, TDS (całkowita zawartość rozpuszczonych substancji stałych), stężenia tlenu rozpuszczonego, azotanów (NO₃⁻) oraz przewodnictwa właściwego.



Rys. 1. Zarys zbiornika Lubianka wraz z lokalizacją miejsc badań próbek wody i osadów dennych Fig. 1. Contour of Lubianka reservoir with water and bottom sediments research sites

Pobrane próbki bez utrwalenia były od razu przewożone do laboratorium chemicznego w celu oznaczenia wybranych wskaźników. Namuły po wyjęciu z cylindrów były dzielone na 20 cm warstwy, które suszono w temperaturze 60°C, a następnie ucierano w młynku do frakcji poniżej 0,063 mm i poddawano procesowi mineralizacji całkowitej. W próbkach wody i osadów oznaczano całkowitą zawartość jonów wybranych metali ciężkich (Pb, Cr, Cd, Cu, Ni, Zn, Fe, Mn, Hg). W zależności od poziomu stężeń oraz otrzymanej matrycy oznaczenia wykonano metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej (AAS)

z wykorzystaniem spektrometru AAS - SavantAA Sigma lub spektrometru AAS - SavantAA Zeeman. Dodatkowo w próbkach wody oznaczono stężenia zawiesin ogólnych.

Ocenę jakości osadów dennych zbiornika Lubianka wykonano poprzez porównanie zawartości metali ciężkich zakumulowanych w osadach z wartościami podanymi w obowiązującym Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi [18] oraz w odniesieniu do klasyfikacji osadów dennych wg PIG [19].

Ocenę jakości wody wykonano poprzez porównanie pomierzonych wartości wskaźników zanieczyszczeń z wartościami podanymi w obowiązujących aktach prawnych: Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 27 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi [20] oraz Rozporządzeniach Ministra Środowiska z dnia 27 listopada 2002 r. w sprawie wymagań, jakim powinny odpowiadać wody powierzchniowe wykorzystywane do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia [21], a także z dnia 9 listopada 2011 r. w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych oraz środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych [22].

Wyniki i dyskusja

Analiza zawartości poszczególnych metali ciężkich w osadach (tab. 1) wykazała znaczną zmienność uzyskanych wyników we wszystkich analizowanych próbkach. Stężenia poszczególnych metali mieściły się w zakresach: 361-1170 mg Fe·kg⁻¹, 0,68-3,73 mg Cr·kg⁻¹, 0,78-7,44 mg Zn·kg⁻¹, 1,09-5,98 mg Ni·kg⁻¹, 196-815 mg Mn·kg⁻¹, 0,98-3,69 mg Cu·kg⁻¹, 2,06-14,35 mg Pb·kg⁻¹, 0,65-4,37 mg Cd·kg⁻¹. Jedynie w przypadku rtęci przedział ten był bardzo wąski i wynosił 0,0011-0,0023 mg Hg·kg⁻¹, przy czym w 13 próbkach stężenie Hg było poniżej progu oznaczalności. Badając rozkład zawartości metali w zbiorniku, stwierdzono, że najwyższa koncentracja niklu, kadmu, cynku i chromu występuje w części górnej zbiornika, przy dopływie Lubianki (stanowiska: 1 - Ni i Cd, 2 - Zn, 9 - Cr), a w przypadku miedzi, rtęci, ołowiu i manganu - w dolnej części akwenu, przy przelewie stałym oraz lewobrzeżnym dopływie bez nazwy (stanowiska: 7 - Cu, 5 - Hg, 6 - Pb i Mn). Jedynie koncentracja żelaza w osadach była najwyższa w części środkowej zbiornika (stanowisko 3). Należy podkreślić jednak brak wystarczającej liczby punktów pomiarowych w tym fragmencie zalewu, która mogłaby stanowić podstawę do pewnych uogólnień.

Najbardziej odstającymi wartościami były stężenia manganu (stanowisku 6 i 4), kadmu (stanowisko 1) i ołowiu (stanowiska 6 i 8), których maksima znacząco odbiegały od wyników uzyskanych w pozostałych lokalizacjach. Ponadto w przypadku ołowiu można przypuszczać, że jego zwiększona zawartość w pobliżu ujścia cieku bez nazwy (stanowiska 6, 7 i 8) może być związana z dopływem zanieczyszczonych ścieków deszczowych z ciągów komunikacyjnych miasta.

W większości przypadków wartości maksymalne obserwowano w wierzchniej warstwie osadu (0-20 cm) - dla Cd, Fe, Mn, Pb, Hg, Cu bądź w warstwie 20-40 cm - dla Ni, Zn, oraz 15-27 cm - dla Cr. Duża nierównomierność koncentracji poziomej i pionowej metali w próbkach materiału dennego powoduje trudność w zdefiniowaniu przyczyn takiego stanu i rodzi konieczność prowadzenia dalszych badań. Analizując przykładowo

stężenia miedzi, można zauważyć, że w części cofkowej cieku bez nazwy osiąga ono wartość minimalną (0,98 mg $\text{Cu}\cdot\text{kg}^{-1}$ - stanowisko 8), a w niedalekiej odległości - wartość maksymalną (3,69 mg $\text{Cu}\cdot\text{kg}^{-1}$ - stanowisko 7).

Tabela 1

Table 1

Zawartość jonów metali ciężkich w osadach dennych zbiornika Lubianka

| | neavy netarious concar in Lablanda reservoir bottoin sediments | | | | | | | | | |
|---------|--|------|---------|------------|------------|---------|------|-------|------|--------|
| Miejsce | Miąższość warstwy | Fe | Cr | Zn | Ni | Mn | Cu | Pb | Cd | Hg |
| poboru | [cm] | | | | | [mg·kg- | 1 | | | |
| | [] | 1 | | 26.0 |)6.2012 r. | 188 | | | | |
| | 0-20 | 722 | 0,96 | 1,48 | 5,15 | 526 | 3,47 | 7,55 | 4,37 | nd |
| 1 | 20-40 | 921 | 0,68 | 1,48 | 5,98 | 568 | 3,05 | 8,13 | 3,25 | nd |
| | 40-55 | 833 | 1,15 | 3,22 | 3,12 | 241 | 1,58 | 5,69 | 1,44 | nd |
| | 0-20 | 822 | 3,15 | 4,84 | 3,11 | 463 | 1,37 | 3,98 | 1,96 | nd |
| 2 | 20-40 | 973 | 3,17 | 7,44 | 2,87 | 257 | 1,32 | 2,86 | 1,65 | nd |
| | 40-56 | 942 | 1,62 | 4,97 | 2,56 | 242 | 0,98 | 2,41 | 1,22 | nd |
| 2 | 0-20 | 631 | 2,17 | 2,59 | 1,29 | 366 | 3,48 | 6,32 | 1,07 | nd |
| 3 | 20-40 | 599 | 0,98 | 3,06 | 1,76 | 415 | 1,84 | 4,88 | 1,47 | nd |
| 4 | 0-20 | 1170 | 0,68 | 5,13 | 5,15 | 732 | 2,32 | 3,27 | 0,87 | nd |
| 5 | 0-20 | 394 | 3,22 | 1,97 | 3,22 | 326 | 1,75 | 6,43 | 2,15 | 0,0023 |
| 6 | 0-20 | 834 | 1,26 | 6,95 | 4,48 | 815 | 2,08 | 14,35 | 0,96 | 0,0012 |
| 0 | 20-40 | 736 | 2,11 | 2,48 | 1,16 | 615 | 1,05 | 11,47 | 0,65 | 0,0011 |
| 7 | 0-20 | 522 | 3,48 | 2,33 | 3,21 | 349 | 3,69 | 8,09 | 0,88 | 0,0020 |
| / | 20-40 | 412 | 1,59 | 1,96 | 1,09 | 196 | 2,87 | 8,11 | 0,97 | 0,0017 |
| 8 | 0-20 | 361 | 2,1 | 2,69 | 4,1 | 526 | 0,98 | 10,22 | 1,06 | nd |
| | | | | 05.0 |)3.2013 r. | | | | | |
| 0 | 0-15 | 874 | 3,31 | 1,14 | 1,79 | 252 | 3,15 | 3,47 | 0,97 | 0,0014 |
| 3 | 15-27 | 792 | 3,73 | 1,35 | 1,87 | 216 | 2,51 | 2,55 | 0,78 | nd |
| | 0-20 | 573 | 3,11 | 0,78 | 2,63 | 426 | 2,48 | 3,59 | 0,87 | nd |
| 10 | 20-40 | 669 | 2,58 | 0,97 | 2,08 | 316 | 2,14 | 2,06 | 0,91 | 0,0011 |
| | 40-60 | 682 | 2,14 | 0,86 | 2,53 | 315 | 1,95 | 4,48 | 1,25 | nd |
| 11 | 0-10 | 566 | 2,68 | 1,31 | 2,47 | 312 | 3,66 | 2,96 | 1,14 | 0,0011 |
| - war | tości maksyma | alne | - warte | ości minii | nalne | | | | | |

Heavy metal ions content in Lubianka reservoir bottom sediments

nd - stężenie poniżej granicy oznaczalności; wartości pogrubione - maksymalne w pojedynczej próbce

Ustalone w rozporządzeniu w sprawie standardów jakości gleby [18] wartości dopuszczalne zostały przekroczone jedynie w przypadku kadmu (stanowisko 1). Tym samym osady zalegające na dnie akwenu, pod względem chemicznym, odpowiadają gruntom zaliczanym do terenów przemysłowych, użytków kopalnych i terenów komunikacyjnych (grupa C). Należy jednak podkreślić, że przekroczenie wartości granicznej (4,0 mg Cd·kg⁻¹) miało miejsce wyłącznie w jednej próbce i to dla warstwy 0-20 cm (4,37 mg Cd·kg⁻¹), w większości pozostałych przypadków stężenia mieściły się w grupie B (grunty zaliczane do użytków rolnych). Na terenach nieuprawianych rolniczo (brak nawożeń) i nieuprzemysłowionych (brak przemysłu hutniczego, metalurgicznego) zawartość kadmu najczęściej jest ściśle związana z rodzajem skały macierzystej i na ogół wykazuje koncentrację w powierzchniowych poziomach. Dla pozostałych badanych metali nie odnotowano przekroczeń wartości granicznych ustalonych dla grupy A.

Ponadto wg klasyfikacji PIG [19], również ze względu na steżenia kadmu osady denne z Lubianki zaliczają się do II klasy czystości (osady miernie zanieczyszczone). Z kolei zawartość niklu w dwóch próbkach pochodzących ze stanowiska 1 klasyfikuje je do I klasy - osady słabo zanieczyszczone. Koncentracja pozostałych metali nie przekraczała wartości tła geochemicznego.

Tabela 2

Zawartość jonów metali ciężkich oraz stężenia zawiesin ogólnych w wodzie zbiornika Lubianka Table 2 Heavy metal ions content and suspended solids concentration in Lubianka reservoir water

| Miejsce | Głębokość poboru | Fe | Cr | Zn | Ni | Mn | Cu | Pb | Cd | Hg | Zawiesiny ogólne |
|---------------|---------------------|-----|-------|-------|---------|------------|-------|------|------|--------|------------------------|
| poporu | [m] | | | | | [µg∙dm | -3] | | | | [mg·dm ⁻³] |
| | | | | | 26.06.2 | 012 r. | | | | | |
| a | 1,0 | 485 | 28,47 | 55,36 | 4,99 | 783 | 32,13 | 4,55 | 0,18 | 0,0012 | 4,6 |
| с | 2,0 | 195 | 22,63 | 52,98 | 5,18 | 674 | 30,11 | 4,78 | 0,24 | nd | 13,9 |
| e | 3,0 | 252 | 46,86 | 74,15 | 5,79 | 635 | 35,12 | 4,90 | 0,32 | nd | 5,3 |
| f | 5,0 | 432 | 32,68 | 55,28 | 3,78 | 727 | 27,95 | 2,13 | 0,33 | 0,0020 | 15,4 |
| g | 5,5 | 190 | 35,16 | 48,36 | 5,22 | 682 | 34,03 | 2,96 | 0,18 | nd | 44,0 |
| h | 6,5 | 413 | 30,01 | 62,77 | 3,15 | 755 | 26,96 | 3,74 | 0,11 | 0,0012 | 263,3* |
| п | 5,0 | 420 | 18,29 | 68,31 | 2,77 | 596 | 28,95 | 1,49 | 0,26 | nd | 5,8 |
| i | 3,0 | 359 | 23,25 | 50,07 | 2,93 | 496 | 29,02 | 2,06 | 0,31 | 0,0011 | 18,8 |
| 05.03.2013 r. | | | | | | | | | | | |
| 9 | 2,5 | 555 | 13,57 | 31,27 | 1,15 | 785 | 11,96 | 7,14 | 0,48 | nd | 15,4 |
| 10 | 1,4 | 642 | 26,86 | 44,15 | 2,79 | 735 | 15,12 | 6,91 | 0,42 | nd | 22,3 |
| 11 | 4,0 | 629 | 16,88 | 30,08 | 1,97 | 794 | 19,54 | 6,88 | 0,41 | nd | 40,2 |

- wartości maksymalne - wartości minimalne

^{*} silnie zamulona (zapach S2), wartości pogrubione - maksymalne i minimalne w okresach letnim i zimowym

Stężenia badanych metali ciężkich w wodzie pobranej ze zbiornika (tab. 2) wahały się w okresie letnim i zimowym odpowiednio w zakresach: 190-485 i 555-642 µg Fe·dm⁻³ 18,29-46,86 i 13,57-28,86 μg Cr·dm⁻³, 50,07-74,15 i 30,08-44,15 μg Zn·dm⁻³ Ni·dm⁻³, 1,15-2,79 μg 496-783 735-794 Mn·dm⁻³ 2,77-5,79 i i μg $\mu g Cu \cdot dm^{-3}$, 26.96-35.12 i 11.96-19.54 1,49-4,90 i 6,88-7,14 µg Pb·dm⁻³. 0,11-0,33 i 0,41-0,48 μg Cd·dm⁻³. Zawartość rtęci zmieniała się podobnie jak w osadach w wąskim przedziale od 0,0011 do 0,0020 μ g Hg·dm⁻³, a w 7 próbkach była poniżej progu oznaczalności. Przy poborze próbek spod lodu znacznie wyższą koncentracją niż w lecie charakteryzowały się wartości żelaza, ołowiu i kadmu. Odwrotna sytuacja była w przypadku wartości cynku i miedzi, a dla chromu, niklu i manganu w obu okresach uzyskano wartości zbliżone do siebie.

Analizując rozkład przestrzenny zawartości metali w wodzie zbiornika, warto zwrócić uwagę, że w lecie maksymalne stężenia chromu, cynku, niklu, miedzi i ołowiu wystąpiły w stanowisku e, czyli w części środkowej akwenu w pobliżu cypla, na którym zlokalizowana jest niewielka przystań dla sprzętu pływającego i jedyne na południowym brzegu zabudowania. Dla zimy najwyższa koncentracja metali dotyczyła głównie części górnej zbiornika - stanowisko 10 (Fe, Cr, Zn, Ni). Z kolei wartości minimalne w czerwcu
2012 r. stwierdzono głównie w pobliżu zapory czołowej (stanowisko h - Cr, Ni, Cu, Pb, Cd).

W zakresie zawiesin ogólnych należy zwrócić uwagę na próbkę pobraną z głębokości 6,5 m na wysokości przelewu stałego (stanowisko *h*), w pobliżu którego stwierdzono przy dnie znaczną koncentrację zawiesin ogólnych (263,3 mg·dm⁻³). Na głębokości 5,0 m w wodzie jest już prawie pięćdziesięciokrotnie mniejsze stężenie zawiesin (5,8 mg·dm⁻³). Zmienność ta związana jest z konstrukcją stałego przelewu upustowego (wieżowego), do którego woda wpływa ponad górną jego krawędzią, powodując, że w przydennych partiach zbiornika tworzą się dogodne warunki do utrzymywania się warstwy uwodnionego osadu zawieszonego w toni.

Wartość pH w wodzie zmieniała się w niewielkim zakresie od 6,88 (stanowisko *d*) do 7,88 (stanowisko *e*) w sposób niepowiązany z głębokością pomiaru. Podobnie wartość zasolenia, która praktycznie była stała w całym zbiorniku (0,08-0,09 ppt). Koncentracja azotanów była na niewielkim poziomie (1,2-2,7 mg $NO_3^{-} dm^{-3}$) i utrzymywała tendencję do zmniejszania się wraz z głębokością.

W płytszych partiach zbiornika (do 3,0 m - stanowiska *a, b, c, e, i*) zmienność mierzonych parametrów była niewielka: 19,3-20,8°C dla temperatury, 109,2-113,1 mg·dm⁻³ dla TDS, 5,02-8,11 mg O_2 ·dm⁻³ dla tlenu rozpuszczonego oraz 167,8-174,0 μ S·cm⁻¹ dla przewodnictwa właściwego. Zakresy te dla głębszych obszarów akwenu (punkty *d, f, g, h*) były znacznie szersze i przykładowo dla stanowiska *h* (6,5 m) wynosiły kolejno: 10,9-20,6°C, 109,2-128,7 mg·dm⁻³ (TDS), 0,13-7,78 mg O_2 ·dm⁻³, 167,7-198,2 μ S·cm⁻¹.

Szczególnie niebezpieczna dla organizmów żywych jest bardzo niska zawartość tlenu rozpuszczonego, która w strefie przydennej w punktach *d* (0,12 mg $O_2 \cdot dm^{-3}$), *f* (1,22 mg $O_2 \cdot dm^{-3}$) oraz *g* (0,19 mg $O_2 \cdot dm^{-3}$) była poniżej minimum 4,0 mg $O_2 \cdot dm^{-3}$ wymaganego dla I i II klasy jakości wód - zał. 2 RMŚ z dnia 9 listopada 2011 r. [22]. Analizując wartości graniczne wskaźników jakości wody z grupy substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (zał. 6 [22]) w zakresie chromu ogólnego, cynku i miedzi, nie stwierdzono ich przekroczeń dla I i II klasy czystości wody. Także maksymalne dopuszczalne stężenia ołowiu, rtęci i niklu mieściły się w zakresach określonych w zał. 9 rozporządzenia [22]. W przypadku Cd jeden pomiar w okresie zimowym w stanowisku 9 (0,48 µg Cd·dm⁻³) przekroczył wartość graniczną ustaloną dla twardości wody poniżej 50 mg CaCO₃·dm⁻³, przy czym parametr ten nie był badany w zbiorniku, więc nie można tego jednoznacznie potwierdzić.

Wody zbiornika Lubianka spełniają podstawowe wymagania chemiczne, jakim powinna odpowiadać woda przeznaczona do spożycia przez ludzi (w zakresie azotanów, oraz metali ciężkich - Cr, Cd, Cu, Ni, Pb i Hg) - zał. 2 rozporządzenia ministra zdrowia [20]. Jedynie stężenia manganu (oprócz stanowiska *i*) oraz żelaza (oprócz stanowisk *c* i *g*) wykraczały poza dopuszczalne wartości określone w grupie dodatkowych wymagań organoleptycznych i fizykochemicznych (zał. 3 [20]).

Ze względu na zawartość manganu i zawiesin ogólnych wody ze zbiornika Lubianka zalicza się do kategorii A3 - wymagających wysokosprawnego uzdatniania fizycznego i chemicznego, określonej w RMŚ z dnia 27 listopada 2002 r. [21].

Wnioski

- Osady denne zbiornika Lubianka w nieznacznym stopniu zanieczyszczone są metalami ciężkimi i tylko ze względu na zawartość Cd można zaliczyć je do grupy C (RMŚ z dnia 9 września 2002 r.) oraz do osadów miernie zanieczyszczonych (II klasa wg PIG). Dla pozostałych metali nie zaobserwowano przekroczeń stężeń granicznych ustalonych dla grupy A oraz wartości tła geochemicznego wg PIG (wyjątek Ni -I klasa).
- Najwyższa koncentracja Ni, Cd, Zn i Cr w osadach dennych występowała w części górnej zbiornika, Fe - w środkowej, a Cu, Hg, Pb i Mn - w dolnej części akwenu, przy czym w większości przypadków wartości maksymalne obserwowano w wierzchniej warstwie osadu (0-20 cm).
- Stężenia metali w wodzie były wyższe w okresie zimowym niż w letnim dla Fe, Pb i Cd, odwrotna zależność dotyczyła Zn i Cu. Maksymalne stężenia Cr, Zn, Ni, Cu i Pb wystąpiły w części środkowej akwenu.
- W głębszych partiach akwenu (3,0-6,5 m) widoczne jest znaczne zróżnicowanie mierzonych w wodzie wskaźników fizykochemicznych, szczególnie w zakresie temperatury oraz tlenu rozpuszczonego, dla którego uzyskane wyniki są poniżej wartości wymaganej (4,0 mg O₂·dm⁻³).
- Znaczna nierównomierność uzyskanych wyników badań jakości osadów i wody, zarówno pozioma, jak i pionowa, powoduje trudność w zdefiniowaniu przyczyn takiego stanu i rodzi konieczność prowadzenia dalszych badań.
- Ze wszystkich badanych wskaźników zanieczyszczeń wody jedynie stężenia Mn i Fe wykraczały poza dopuszczalne wartości określone w RMZ z dnia 27 marca 2007 r.

Podziękowania

Praca została wykonana jako część projektu badawczego nr N N305 299040 finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki - umowa nr 2990/B/P01/2011/40.

Literatura

- [1] Pęczuła W, Suchora M. Analiza przyczyn występowania złej jakości wody w zbiorniku retencyjnym w Kraśniku w pierwszych latach jego funkcjonowania. Prz Nauk Inż Kszt Środow. 2011;54:321-332. http://iks_pn.sggw.pl/z54/art6.pdf.
- [2] Bąk Ł. Gosp Wod. 2013;1:36-41.
- [3] Bąk Ł, Górski J, Rabajczyk A, Szwed M. Proc ECOpole. 2013;7(1):287-294. DOI: 10.2429/proc.2013.7(1)039.
- [4] Jancewicz A, Dmitruk U, Sośnicki Ł, Tomczuk U, Bartczak A. Ochr Środow. 2012;34(4):29-34.
- [5] Skwarka M, Perliceusz N, Kowalska-Góralska M, Senze M, Skwarka T. Proc ECOpole. 2011;5(1):301-308. http://tchie.uni.opole.pl/PECO11_1/PECO_2011_1p1.pdf.
- [6] Barbusiński K, Nocoń W, Nocoń K, Kernert J. Ochr Środow. 2012;34(2):33-38. http://www.os.not.pl/docs/czasopismo/2012/2-2012/Barbusinski_2-2012.pdf.
- [7] Tarnawski M, Baran A, Jasiewicz C. Proc ECOpole. 2012;6(1):306-311. DOI: 10.2429/proc.2012.6(1)042.
- [8] Balcerzak WP, Rybicki SM. Ochr Środow. 2011;33(4):67-69. http://www.os.not.pl/docs/czasopismo/ 2011/4-2011/Balcerzak_4-2011.pdf.
- [9] Jaguś A, Rzętała MA, Rzętała M. Proc ECOpole. 2013;7(1):350-354. DOI: 10.2429/proc.2013.7(1)047.
- [10] Bąk Ł, Górski J, Górska K, Szelag B. Ochr Środow. 2012;34(2):49-52. http://www.os.not.pl/docs/ czasopismo/2012/2-2012/Bak_2-2012.pdf.
- [11] Jumbe AS, Nandini N. Am J Environ Sci. 2009;5(6):678-687. DOI: 10.3844/ajessp.2009.678.687.

- [12] Tekin-Özan S. Environ Monit Assess. 2008;145:295-302. DOI:10.1007/s10661-007-0038-z.
- [13] Dube A, Zbytniewski R, Kowalkowski T, Cukrowska E, Buszewski B. Pol J Environ Stud. 2001;10(1):1-10.
- [14] Skwierawski A, Sidoruk M. Proc ECOpole. 2011;5(1):310-315. http://tchie.uni.opole.pl/PECO11_1/ PECO_2011_1p1.pdf.
- [15] Radwan S, Kowalik W, Kornijów R. Sci Total Environ. 1990;96(1-2):121-129. DOI: 10.1016/0048-9697(90)90012.
- [16] Rabajczyk A, Jóźwiak MA. Monit Środow Przyr. 2008;9:19-26. http://www.ujk.edu.pl/ios/wydawnictwa/z9/ Anna%20Rabajczyk.pdf.
- [17] Grynkiewicz M, Dembska G, Wiśniewski S, Aftanas B. Chem Inz Ekol. 2006;13(2):284-289.
- [18] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi (DzU Nr 165 poz. 1359). http://isap.sejm.gov.pl/ DetailsServlet?id=WDU20021651359.
- [19] Bojakowska I, Gliwicz T, Sokołowska G. Wyniki monitoringu geochemicznego osadów wodnych w Polsce w latach 1998 i 1999. Warszawa: Bibl Monit Środ IOŚ; 2000.
- [20] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 27 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (DzU Nr 61, poz. 417). http://isap.sejm.gov.pl/DetailsServlet?id=WDU20070610417.
- [21] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 27 listopada 2002 r. w sprawie wymagań, jakim powinny odpowiadać wody powierzchniowe wykorzystywane do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia (DzU 204, poz. 1728). http://isap.sejm.gov.pl/DetailsServlet?id=WDU20022041728.
- [22] Rozporządzenie Ministra Ochrony Środowiska z dnia 9 listopada 2011 r. w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych oraz środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych (DzU 257, poz. 1545). http://isap.sejm.gov.pl/DetailsServlet?id=WDU20112571545.

THE QUALITY OF WATER AND BOTTOM SEDIMENTS IN LUBIANKA WATER RESERVOIR LOCATED IN STARACHOWICE

Faculty of Environmental Engineering, Geomatics and Power Engineering, Kielce University of Technology

Abstract: Determining the amount of bottom sediments that accumulate in flow-through water reservoirs is of key importance for calculating the rate of their silting. The latter provides a basis for estimating the time after which it is necessary to desilt the reservoir. The use of bottom sediments is only possible after evaluating the sediment quality, which is closely related to the catchment character and type of management. Those factors affect the quality of the surface run-off, which is delivered to the water course, and then, the reservoir. The paper presents the results of investigations into concentrations of selected heavy metals (Fe, Hg, Pb, Zn, Ni, Mn, Cu, Cr, Cd) in the sediments and water of a dammed reservoir located in the southern part of the town of Starachowice, on the Lubianka watercourse. A major part of the catchment is covered by forests. Field test were conducted twice: at the end of June 2012, when eight bottom sediment samples were collected in the quasi - undisturbed state, and divided for the sake of analysis into 20 cm layers, and at the beginning of March 2013 with the reservoir covered in ice, when three samples were collected. As regards water quality tests, in 2012, in addition to the determination of heavy metal concentrations (eleven samples in total), typical physical and chemical tests were conducted (pH, temperate, nitrates, dissolved oxygen, salinity). A portable meter equipped with appropriate probes was used, vertical measurement were carried out every 0.5 and 1.0 m. The maximum concentrations of heavy metals in the analysed samples of bottom sediments and water were as follows: 1170 mg·kg⁻¹ and 642 μ g·dm⁻³ (Fe), 0.0023 mg·kg⁻¹ and 0.0020 μ g·dm⁻³ (Hg), 14.35 mg·kg⁻¹ and 7.14 μ g·dm⁻³ (Pb), 7.44 mg·kg⁻¹ and 74.15 μ g·dm⁻³ (Zn), 5.98 mg·kg⁻¹ and 5.79 μ g·dm⁻³ (Ni), 815 mg·kg⁻¹ and 794 μ g·dm⁻³ (Mn), 3.69 mg·kg⁻¹ and 35.12 µg·dm⁻³ (Cu), 3.73 mg·kg⁻¹ and 46.86 µg·dm⁻³ (Cr), 4.37 mg·kg⁻¹ and 0.48 µg·dm⁻³ (Cd), respectively.

Keywords: heavy metals, bottom sediments, water reservoir

DOI: 10.2429/proc.2016.10(1)069

2016;10(2)

Klaudiusz GRÜBEL¹, Katarzyna ODRZYWOLSKA¹, Lucyna PRZYWARA¹ i Mariusz KUGLARZ¹

WPŁYW PROCESU HYBRYDOWEJ DEZINTEGRACJI NA FERMENTACJĘ TERMOFILOWĄ OSADÓW ŚCIEKOWYCH

IMPACT OF HYBRID DISINTEGRATION ON THERMOPHILIC DIGESTION OF ACTIVATED SLUDGE

Abstrakt: Ze względu na wzrastającą ilość osadów ściekowych wymagających zagospodarowania nieustannie poszukuje się nowych metod pozwalających na ich lepsze kondycjonowanie. Do takich metod należy zaliczyć różnego rodzaju metody dezintegracji osadów. W podjętych badaniach starano się określić wpływ hybrydowego procesu dezintegracji (połączenie procesu chemicznego z termicznym) na przebieg procesu fermentacji termofilowej osadów ściekowych. Proces hybrydowej dezintegracji osadu czynnego skutkuje uwolnieniem materii organicznej i polimerów z osadu do cieczy nadosadowej. W przeprowadzonych badaniach odnotowano wzrost wartości ChZT z 94 do 1730 mg O₂/dm³. Zostało również wykazane, że proces stabilizacji beztlenowej osadu produnego w warunkach termofilowych z udziałem osadu poddanego dezintegracji. Zmiany te są ściśle zależne od dawki osadu poddanego dezintegracji.

Słowa kluczowe: dezintegracja chemiczna, dezintegracja termiczna, fermentacja termofilowa

Wprowadzenie

Proces fermentacji jest w dalszym ciągu wiodącym procesem rozkładu beztlenowego materii organicznej, przeprowadzonym w większości oczyszczalni na świecie. Do prowadzenia procesu fermentacji metanowej wykorzystuje się dwa optymalne (rozpowszechnione w skali technicznej) przedziały temperatur, tj. temperaturę dla warunków mezofilowych około 35°C i temperaturę dla warunków termofilowych około 55°C [1]. Najczęściej wykorzystywany jest zakres mezofilowy temperatur, ponieważ pomiędzy 30 a 40°C aktywność mikroorganizmów jest względnie stała. Jednakże warunki mezofilowe nie pozwalają na pełna higienizacje fermentowanego materiału, a poprawa stanu sanitarnego substratów stwierdzana w czasie fermentacji mezofilowej jest głównie wywołana konkurencja mikroorganizmów. Wysoka higienizacje fermentowanego materiału zapewnia natomiast prowadzenie procesu w warunkach termofilowych. W tym przypadku układy enzymatyczne mikroorganizmów mezofilnych ulegają nieodwracalnemu uszkodzeniu. Ponadto proces termofilowy charakteryzuje się wyższa wydajnościa rozkładu materii organicznej, krótszym czasem retencji hydraulicznej, a także wyższą produkcją biogazu [2-12]. Porównanie procesów mezofilowego i termofilowego przedstawiono w tabeli 1.

¹ Wydział Inżynierii Materiałów, Budownictwa i Środowiska, Instytut Ochrony i Inżynierii Środowiska, Akademia Techniczno-Humanistyczna w Bielsku-Białej, ul. Willowa 2, 43-309 Bielsko-Biała, tel. 33 827 91 57, email: kgrubel@ath.bielsko.pl

Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'16, Zakopane, 5-8.10.2016

Porównanie procesów fermentacji mezofilowej i termofilowej w oparciu o wybrane parametry operacyjno-kontrolujące [2-12]

Table 1

Tabela 1

| Parametr | Fermentacja mezofilowa | Fermentacja termofilowa | | |
|--|------------------------|-------------------------|--|--|
| Optymalny zakres temperatury [°C] | 35-40 | 55-60 | | |
| Tolerowany zakres fluktuacji temperatury [°C] | 3-5 | 1-2 | | |
| Zakres pH | 7,2-8,0 | 7,2-8,5 | | |
| Hydrauliczny czas zatrzymania [d] | 15-25 | 3-10 | | |
| Maksymalna redukcja ChZT [%] | 65-85 | 85-95 | | |
| Maksymalna redukcja BZT ₅ [%] | 60-80 | 80-90 | | |
| Maksymalna redukcja materii organicznej [%] | 45-55 | 55-70 | | |
| Produkcja biogazu [m ³ /Mg materii organicznej] | 920-980 | 950-1000 | | |
| Zawartość metanu w biogazie [%] | 60-70 | 70-85 | | |
| LKT [mg CH ₃ COOH/dm ³] | 1500-2500 | 3000-4000 | | |
| Zasadowość [mg CaCO ₃ /dm ³] | 4000-6000 | 3000-5000 | | |

Comparison of thermophilic and mesophilic digestion based on selected parameters of operational control [2-12]

W ostatniej dekadzie podjęto wiele badań dotyczących możliwości intensyfikacji procesu fermentacji. Jednym z takich rozwiązań procesowych jest wykorzystanie metod dezintegracji, polegających na ingerencji w strukturę i morfologii osadów ściekowych przy pomocy oddziaływań zewnętrznych, takich jak fizyczne, chemiczne i biologiczne [13]. Takie kondycjonowanie osadów może w znaczący sposób wpłynąć na proces ich stabilizacji beztlenowej [14, 15]. Zostało wykazane, iż takie działanie wpływa pozytywnie na jakość osadów, wzrost produkcji biogazu w trakcie procesu fermentacji z udziałem tak kondycjonowanych osadów oraz obniżenie zawartości materii organicznej w suchej masie osadu przefermentowanego [16-19].

Nową możliwością wykorzystania dezintegracji jest łączenie ze sobą procesów tworzenie procesu hybrydowego - mające na celu efektywniejszą destrukcję osadów. Do takich rozwiązań należy połączenie procesu chemicznego z procesem termicznym, tj. wzrostem temperatury.

W przeprowadzonych badaniach wykorzystano do dezintegracji środek o silnych właściwościach utleniających, tj. nadsiarczan sodu (PDS, Na₂S₂O₈), który dysocjuje w fazie ciekłej do sodu i anionów nadsiarczanowych, które są mocnym i stabilnym utleniaczem, oraz jego termiczną aktywację [20, 21]. Z wcześniej przeprowadzonych badań wynika, iż zastosowanie tej metody dezintegracji pozytywnie wpływa na uwalnianie materii organicznej (białek, protein) z osadów ściekowych [21, 22], zwiększa stopień zagęszczania osadów [21, 22] oraz usuwa/utlenia skutecznie zanieczyszczenia [23]. Oprócz bezpośredniego utleniania, nadsiarczan sodowy może ulec przekształceniu do rodników siarczanowych i rodników hydroksylowych, w ten sposób dostarcza wolnych rodników podczas reakcji. Mechanizm jest podobny do reakcji (tzw. reakcja Fentona) otrzymywania rodników hydroksylowych (OH): $S_2O_8^{2-}$ + czynnik \rightarrow SO₄⁻ + (SO₄⁻ lub SO₄²⁻) [20]. Rodnik siarczanowy jest jednym z najsilniejszych utleniaczy o potencjale redoks, który szacuje się na 2,6 V, podobny do rodnika hydroksylowego (2,7 V) [20]. Dlatego też celem prowadzonych badań było określenie wpływu chemicznej dezintegracji przy pomocy termicznie aktywowanego nadsiarczanu sodu (PDS) na proces fermentacji.

Materiał i metodyka

Materiałem badawczym był osad czynny nadmierny recyrkulowany o stężeniu suchej masy - średnio - 9,52 g/dm³, pochodzący z oczyszczalni ścieków zlokalizowanej na terenie województwa śląskiego, stosującej zintegrowany system biologicznego usuwania związków organicznych, fosforu i azotu ze ścieków. Natężenie dopływu ścieków do tej oczyszczalni wynosi około 90 000 m³/d, czas zatrzymania ścieków jest ok. 14-dniowy, a stężenie substancji zawieszonej w bioreaktorze znajduje się w przedziale 4,32-4,64 g/dm³.

Chemiczna dezintegracja

Do dezintegracji chemicznej zastosowano silny utleniacz, jakim jest nadsiarczan sodu (PDS). Dawka 0,6% wagowych wybrana we wcześniejszych badaniach [21-23] oraz temperatura aktywacji 70 \pm 1°C przez 30 minut zostały zastosowane jako parametry optymalne.

Termiczna dezintegracja

Dezintegracja termiczna została przeprowadzona poprzez podniesienie temperatury osadu do 70 \pm 1°C przy pomocy płyty grzewczej. Taka temperatura została wybrana jako optymalna do aktywacji PDS i w niej następuje już generowanie rodników.

Hybrydowa dezintegracja

Dezintegrację hybrydową osadu recyrkulowanego (OCRDH) wykonano w oparciu o dezintegrację chemiczną oraz dezintegrację termiczną dla czasu 30 minut.

Fermentacja termofilowa

Stabilizację beztlenową przeprowadzono w reaktorach o pojemności 5 dm³. Bioreaktory wypełniono mieszanką osadu przefermentowanego i niezdezintegrowanego oraz z udziałem objętościowym (10, 20, 30, 40 i 50%) osadu poddanego dezintegracji hybrydowej:

Reaktor 1 - 70% osad niezdezintegrowany (OCR) + 30% osad przefermentowany (OP) jako inoculum (70% OCR + 30% OP),

Reaktor 2 - 60% OCR + 30% OP + 10% osad dezintegrowany hybrydowo (OCRDH),

Reaktor 3 - 50% OCR + 30% OP + 20% OCRDH,

Reaktor 4 - 40% OCR + 30% OP + 30% OCRDH,

Reaktor 5 - 30% OCR + 30% OP + 40% OCRDH,

Reaktor 6 - 20% OCR + 30% OP + 50% OCRDH.

Reaktory fermentacyjne umieszczono w termostatycznych warunkach ze stałą temperaturą $55\pm1^{\circ}$ C. Proces fermentacji był prowadzony przez 21 dni, a objętość wytworzonego biogazu mierzono codziennie metodą wypierania cieczy. Skład biogazu (CH₄, CO₂ i O₂) był analizowany przy pomocy analizatora Gas Data GFM 416.

Zamierzonym celem zrealizowanych analiz było wykazanie wpływu procesu hybrydowej dezintegracji osadu czynnego recyrkulowanego na przebieg procesu fermentacji wyrażonej produkcją biogazu. Przedstawione wyniki zrealizowano w 3 powtórzeniach, z których obliczono średnią arytmetyczną oraz odchylenie standardowe (STATISTICA 6.0).

Analiza chemiczna

Wszystkie analizy chemiczne były wykonywane w osadzie i/lub cieczy nadosadowej przed i po procesie dezintegracji, a także w trakcie fermentacji. Sucha masa (s.m.), sucha masa organiczna (s.m.o.), rozpuszczone ChZT (rChZT) były oznaczane zgodnie z procedurami 2540G i 5220D zawartymi w Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater [24].

Do oznaczeń kolorymetrycznych zastosowano spektrofotometr firmy DR LANGE Xion 500. Analizy chemiczne oznaczono w próbkach przed i po procesie dezintegracji. Przewodnictwo elektryczne oraz pH określono pH-metrem WTW firmy inoLab Level2, wyposażonym w elektrodę SenTix K1.

Wyniki i dyskusja

Jak wynika z przeprowadzonych wcześniej badań [20-23], zastosowanie aktywowanego PDS do dezintegracji osadu czynnego niesie ze sobą wiele pozytywnych efektów. Jednym z nich jest wzmożone uwalnianie do cieczy nadosadowej osadu czynnego materii organicznej wyrażone jako ChZT. Jak zostało wcześniej wykazane, uwalnianie materii organicznej uzależnione jest od dawki PDS oraz od temperatury aktywacji [20-23]. Huie i in. [25] udowodnili, że jednym z głównych mechanizmów zwiększenia reaktywności nadsiarczanu jest aktywacja termiczna, co powoduje tworzenie rodników siarczanowych (SO₄), które mają silne działanie utleniające i destrukcyjne. Zatem taka aktywacja przyczynia się do rozrywania kłaczków osadu czynnego oraz destrukcji mikroorganizmów tworzących osad. Jak podają Czaczyk i Myszka [26] oraz Sesay i in. [27], białka i sacharydy obecne w osadach ściekowych sa źródłem od 70 do 80% zewnątrzkomórkowego organicznego węgla. Zatem przewaga białek i cukrów w polimerach zewnątrzkomórkowych znajdujących się w osadach ściekowych może być wynikiem dużych ilości zewnątrzkomórkowych enzymów w kłaczkach [28]. Podczas dezintegracji osadu zostają one uwolnione wraz z substancjami komórkowymi do cieczy nadosadowej, to zaś prowadzi do wzrostu substancji organicznej - co można wyrazić przy pomocy rChZT.

Chłąd i in. [29] wykazali, iż zastosowanie hybrydowej dezintegracji osadu (chemicznej metody wraz z aktywacją termiczną) powoduje zmianę - wzrost - wartości ChZT zależną od dawki PDS i temperatury aktywacji. Na podstawie wyników badań zostało wywnioskowane, iż optymalnymi parametrami były dawka 0,6% wagowych oraz temperatura aktywacji 70°C. Taka hybrydowa metoda dezintegracji spowodowała wzrost wartości ChZT z 94,21 do 1730,28 mg/dm³.

Pojawiła się zatem możliwość wykorzystania uwolnionej w ten sposób materii organicznej do zintensyfikowania procesu fermentacji osadów ściekowych. Zgodnie z metodyką badań, w reaktorach fermentacyjnych umieszczono mieszanki osadów w celu określenia wpływu procesu hybrydowego na fermentację.

Zastosowanie wyłącznie PDS, bez aktywacji termicznej, nie wykazuje wpływu na osad czynny. Dlatego też w celu porównania wykonano badania procesu fermentacji osadu

rzeczywistego oraz poddanego samej dezintegracji termicznej w temperaturze 70 \pm 1°C (rys. 1).

Analizuiac rvsunek 1. można odnotować. iż z próby porównawczej (70% OCR + 30% WKF) w trakcie 21 dni fermentacji zostało wyprodukowane ok. 2600 cm³ biogazu. Wprowadzenie do bioreaktora części osadu poddanego procesowi dezintegracji spowodowało wzrost produkcji biogazu, który był zależny zarówno od ilości doprowadzonego osadu, jak i od metody zastosowanej dezintegracji. W stosunku do dezintegracji termicznej odnotowano wzrost produkcji biogazu o 16,5, 23,7 i 31,5% odpowiednio dla dawki wprowadzonego osadu poddanego dezintegracji termicznej w objętości 20, 30 i 40%. W przypadku zastosowania procesu hybrydowej dezintegracji, oczekiwaniami, uzyskano produkcje zgodnie z jeszcze wieksza biogazu. W odniesieniu do próby porównawczej wzrost ten wyniósł 36,1, 44,7 i 53,9% odpowiednio dla dawki wprowadzonego osadu poddanego dezintegracji hybrydowej w objętości 20, 30 i 40%.



Rys. 1. Produkcja biogazu z badanych mieszanin w czasie 21 dni fermentacji Fig. 1. Biogas production of the following mixtures during the 21 days of fermentation

Tak wysoka produkcja biogazu przełożyła się również na zmianę wydatku produkcji biogazu, co zostało przedstawione na rysunku 2.

Analizując ten rysunek, można odnotować, iż z próby porównawczej (70% OCR + 30% WKF) w trakcie 21 dni fermentacji uzyskano wydatek 811 cm³/g_{s.m.organicznej} usuniętej. Wprowadzenie do bioreaktora części osadu poddanego procesowi dezintegracji spowodowało wzrost wydatku, który był zależny zarówno od ilości doprowadzonego osadu, jak i od metody zastosowanej dezintegracji. W odniesieniu do dezintegracji termicznej odnotowano wzrost wydatku o 14,3, 15,7 i 27,9 odpowiednio dla dawki wprowadzonego osadu poddanego dezintegracji termicznej w objętości 20, 30 i 40%.

Podobnie jak w przypadku produkcji biogazu, również dla prób z udziałem osadu dezintegrowanego hybrydowo uzyskano wyższe wartości wydatku. W odniesieniu do próby porównawczej wzrost ten wyniósł 47,0, 32,2 i 30,6% odpowiednio dla dawki wprowadzonego osadu poddanego dezintegracji hybrydowej w objętości 20, 30 i 40%.



Rys. 2. Wydatek produkcji biogazu z badanych mieszanin w czasie 21 dni fermentacji Fig. 2. Yield of biogas production of the following mixtures during the 21 days of fermentation

Na podstawie uzyskanych wyników można wnioskować, iż dawka osadu poddanego dezintegracji hybrydowej w ilości 20% objętościowych w bioreaktorze w odniesieniu do uzyskanego wydatku produkcji biogazu okazała się najbardziej efektywna i optymalna. Pomimo mniejszej produkcji biogazu uzyskany został wyższy stopień rozkładu materii organicznej i mineralizacji próbki.

Podsumowanie i wnioski

- 1. Uwolniona w trakcie dezintegracji materia organiczna może zostać wykorzystana do zintensyfikowania procesu fermentacji osadów ściekowych.
- Wprowadzenie do bioreaktora części osadu poddanego procesowi dezintegracji spowodowało wzrost produkcji biogazu, który był zależny zarówno od ilości doprowadzonego osadu, jak i od metody zastosowanej dezintegracji.
- 3. Zastosowanie samej dezintegracji termicznej spowodowało, w odniesieniu do próby porównawczej, wzrost produkcji biogazu o 16,5, 23,7 i 31,5% odpowiednio dla dawki wprowadzonego osadu poddanego dezintegracji termicznej w objętości 20, 30 i 40%.
- 4. W przypadku zastosowania procesu hybrydowej dezintegracji uzyskano jeszcze większy wzrost produkcji biogazu. W odniesieniu do próby porównawczej wzrost ten wyniósł 36,1, 44,7 i 53,9 odpowiednio dla dawki wprowadzonego osadu poddanego dezintegracji hybrydowej w objętości 20, 30 i 40%.

5. Podobnie jak w przypadku produkcji biogazu, wyższym wydatkiem produkcji biogazu cechowały się bioreaktory, do których doprowadzono osad po procesie hybrydowej dezintegracji. W odniesieniu do próby porównawczej wzrost ten wyniósł 47,0, 32,2 i 30,6% odpowiednio dla dawki wprowadzonego osadu poddanego dezintegracji hybrydowej w objętości 20, 30 i 40%.

Literatura

- [1] Gebreeyessus GD, Jenicek P. Bioeng. 2016;3:1-15. DOI: 10.3390/bioengineering3020015.
- [2] Jiang J, Wu J, Poncin S, Li HZ. Biochem Eng J. 2014;86:57-61. DOI: 10.1016/j.bej.2014.03.007.
- [3] Appels L, Baeyens J, Degrève J, Dewil R. Prog Energy Combust Sci. 2008;34:755-781. DOI: 10.1016/j.pecs.2008.06.002.
- [4] Nges IA, Liu J. Renew. Energy. 2010;35:2200-2206. DOI: 10.1016/j.renene.2010.02.022.
- [5] Ge H, Jensen PD, Batstone DJ. Water Sci Technol. 2011;64:848-853. DOI: 10.2166/wst.2011.571.
- [6] De la Rubia MA, Riau V, Raposo F, Borja R. Crit. Rev. Biotechnol. 2013;33:448-460. DOI: 10.3109/07388551.2012.726962.
- [7] Gavala HN, Yenal U, Skiadas IV, Westermann P, Ahring BK. Water Res. 2003;37:4561-4572. DOI: 10.1016/S0043-1354(03)00401-9.
- [8] Gebreeyessus GD, Jenicek P. Bioengineering. 2016;3(15):1-14. DOI:10.3390/bioengineering3020015.
- [9] Chi YZ, Li YY, Ji M, Qiang H, Deng HW, Wu YP. Adv Mater Res. 2010;113-116:450-458. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.113-116.450.
- [10] Ho DP, Jensen PD, Batstone DJ. Appl Environ Microbiol. 2013;79:491-500. DOI: 10.1128/AEM.01730-13
- [11] Kim M, Ahn YH, Speece RE. Water Res. 2002;36:4369-4385. DOI: 10.1016/S0043-1354(02)00147-1.
- [12] Ruffino B, Campo G, Genon G, Lorenzi E, Novarino D, Scibilia G, et al. Bioresour Technol. 2015;17:298-308. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.10.071.
- [13] Ariunbaatar J, Panico A, Esposito G, Pirozzi F, Lens PNL. Appl Energy. 2014;123:143-156. DOI: 10.1016/j.apenergy.2014.02.035.
- [14] Grübel K, Suschka J. Environ Sci Pollut Res Int. 2015;22:7258-70. DOI: 10.1007/s11356-014-3705-y.
- [15] Jin L, Zhang G, Zheng X. J Environ Sci. 2015;28:22-28. DOI: 10.1016/j.jes.2014.06.040.
- [16] Lin JG, Chang CN, Chang SC. Biores Technol. 1997;62:85-90. DOI: 10.1016/S0960-8524(97)00121-1.
- [17] Lin Y, Wang D, Wu S, Wang Ch. J Hazard Mater. 2009;170:366-373. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.04.086.
- [18] Navia R, Soto M, Vidal G, Bornhardt C, Diez MC. Bull Environ Contam Toxicol. 2002;69:869-876. DOI: 10.1007/s00128-002-0140-4.
- [19] López Torres M, Espinosa Lloréns MC. Waste Manage. 2008;28:2229-2234. DOI: 10.1016/j.wasman.2007.10.006.
- [20] Wacławek S, Grübel K, Chłąd Z, Dudziak M, Černík M. Chem Pap. 2015;69:1473-1480. DOI: 10.1515/chempap-2015-0169.
- [21] Wacławek S, Grübel K, Chłąd Z, Dudziak M, Černík M. Water Environ Res. 2016;88(2):152-157. DOI: 10.2175/106143016X14504669767139.
- [22] Wacławek S, Grübel K, Černík M. Environ Technol. 2016;37(10);1296-1304. DOI: 10.1080/09593330.2015.1112434.
- [23] Wacławek S, Grübel K, Dennis P, Vinod VTP, Černík M. Chem Eng J. 2016;291;192-198. DOI: 10.1016/j.cej.2016.01.103.
- [24] APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22nd ed. Washington, DC, USA: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation; 2005.
- [25] Huie RE, Clifton CL, Neta P. Int J Radiat Appl Instrum C Radiat Phys Chem. 1991;38:477-481. DOI: 10.1016/1359-0197(91)90065-A.
- [26] Czaczyk K, Myszka K. Pol J Environ Stud. 2007;16:799-806. http://www.pjoes.com/pdf/16.6/799-806.pdf
- [27] Sesay ML, Özcengiz G, Sanin D. Water Res. 2006;40:1359-1366. DOI: 10.1016/j.watres.2006.01.045.
- [28] Fr¢lund B, Griebe T, Nielsen PH. Appl Microb Biotechnol. 1995;43:755-761. http://link.springer.com/article/10.1007%2FBF00164784#page-1.
- [29] Chłąd Z, Grübel K, Wacławek S, Przywara L. Proc ECOpole. 2015;9(2);561-570. DOI: 10.2429/proc.2015.9(2)066.

IMPACT OF HYBRID DISINTEGRATION ON THERMOPHILIC DIGESTION OF ACTIVATED SLUDGE

Institute of Environmental Protection and Engineering, University of Bielsko-Biala

Abstract: Due to an increase in the volume of sewage sludge requiring the management, new methods allowing sludge conditioning improvement are constantly being sought. Such methods include different types of sludge disintegration. In the present study, an attempt was made to determine an impact of sludge hybrid disintegration (chemical and thermal disintegration) on thermophilic digestion process. It was based on chemical sludge conditioning in front of thermal disintegration, as the pre-treatment procedure. Hybrid disintegration process of the activated sludge results in organic matter and polymer transfer from the solid phase to the liquid phase. These pre-treatments caused an increase of SCOD value from 94 to 1730 mg/dm³. It was demonstrated that anaerobic stabilization in thermophilic conditions of waste activated sludge (WAS) with addition of sludge after Hybrid Disintegration (WASD) resulted in an significant increase of biogas (methane) production as well as biogas yields. These results were clearly influenced by the dose of disintegrated sludge used.

Keywords: chemical disintegration, thermal disintegration, thermophilic digestion

Gabriela KAMIŃSKA¹, Edyta KUDLEK¹, Mariusz DUDZIAK¹ i Jolanta BOHDZIEWICZ¹

USUWANIE WWA I ICH ZACHOWANIE W TRAKCIE MECHANICZNO-BIOLOGICZNEGO OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW

REMOVAL AND FATE OF PAHs DURING MECHANICAL-BIOLOGICAL WASTEWATER TREATMENT

Abstrakt: Przedstawiono wyniki monitoringu wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w ściekach surowych, wstępnie oczyszczonych na stopniu mechanicznym oraz odprowadzanych do środowiska. Obiektem badań były 3 komunalne oczyszczalnie ścieków zlokalizowane w województwie śląskim. Procedura oznaczenia związków obejmowała wydzielenie badanych substancji z próbek ścieków za pomocą ekstrakcji do fazy stałej, a następnie analizę chromatograficzną GC-MS. Przeprowadzone badania pozwoliły również ocenić skuteczność ich usuwania na poszczególnych stopniach oczyszczenia. Spośród 16 badanych WWA największe stężenie w ściekach surowych odnotowano dla pirenu. Tendencja ta została zaobserwowana dla wszystkich trzech badanych oczyszczalni. Stwierdzono również, że w ściekach z oczyszczalni o największej przepustowości zawartość mikrozanieczyszczeń była około 2 razy większa w stosunku do ścieków pobieranych z mniejszych obiektów. Skuteczność usuwania badanych związków podczas mechaniczno-biologicznego oczyszczania ścieków kształtowała się w zakresie od 65 do 97%.

Słowa kluczowe: WWA, monitoring, oczyszczanie ścieków

Wprowadzenie

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) to związki zbudowane z dwóch lub więcej pierścieni aromatycznych. Jako związki o budowie niepolarnej i hydrofobowej właściwie nie rozpuszczają się w wodzie [1, 2]. Najczęstszym źródłem ich powstawania są szeroko rozumiane procesy obróbki termicznej materiałów organicznych. W próbkach środowiskowych najczęściej występują w mieszaninie, czyli wykrycie jednego węglowodoru oznacza obecność innych związków z tej grupy [3]. Reprezentantem całej grupy jest beznzo(a)piren.

Wielopierścieniowe weglowodorv aromatyczne sa mikrozanieczyszczeniami powszechnie występującymi w środowisku wodnym. Niewielkie ilości WWA w wodach powstają w procesach naturalnej biosyntezy. WWA mogą być wytwarzane przez glony, niektóre bakterie i rośliny wyższe, jako produkty metabolizmu tych organizmów, w warunkach aerobowych i anaerobowych [4]. Dowiedziono również, że WWA powstają w osadach dennych w warunkach beztlenowych [5]. Jednak obecność WWA w wodach i ściekach jest głównie konsekwencją intensywnej działalności gospodarczej człowieka, a w szczególności zwiazana jest z przemysłem koksowniczym, rafineryjnym i transportem samochodowym [3, 6]. Pochodzące z tych źródeł strumienie odpadowe w postaci ścieków przemysłowych lub deszczowych zawierają wysokie stężenia tych zanieczyszczeń. Ścieki bytowo-gospodarcze również są źródłem WWA z powodu powszechności palenia tytoniu, stosowania węgla kamiennego do opalania budynków mieszkaniowych, jak również wskutek termicznego przetwarzania żywności [4]. Z powodu ich wysokiej hydrofobowości,

¹ Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, Politechnika Śląska, ul. S. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, tel. 32 237 16 98, fax 32 237 10 47, email: gabriela.kaminska@polsl.pl

Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'16, Zakopane, 5-8.10.2016

małej rozpuszczalności w wodzie i niskiej prężności par WWA są określane mianem trwałych zanieczyszczeń, co oznacza że nie ulegają łatwo przemianom biologicznym i nie rozprzestrzeniają się w środowisku. Natomiast łatwo ulegają bioakumulacji lub sorpcji na różnych stałych matrycach środowiskowych, takich jak gleby i osady ściekowe.

Spośród około 100 WWA występujących w środowisku, Amerykańska Agencja Ochrony Środowiska (US EPA) szczególną uwagą objęła 16 węglowodorów o najsilniejszych właściwościach kancerogennych i mutagennych [7]. Zalecany jest rutynowy ich monitoring w próbkach środowiskowych.

Zarówno WWA, jak i produkty ich degradacji (np. chinony) uznawane są za związki kancerogenne, mutagenne i teratogenne w stosunku do organizmów żywych [8]. Obecne w środowisku naturalnym niekorzystnie oddziałują na organizmy żywe [9]. W pracy [10] toksyczność wybranych WWA (naftalen, fenantren, antracen, piren) została określona względem bakterii *Aliivibrio fischeri*, glonów *Selenastrum capricornutum*, skąposzczetów *Tubifex tubifex*, larw ochotki *Chironomus* sp., skorupiaków *Daphnia magna* oraz ryb *Lebistes reticulatus*. Związki te charakteryzowały się dużą toksyczności w stosunku do bakterii, glonów i rozwielitek, przy czym ich toksyczność rosła wraz ze wzrostem mas cząsteczkowych. Natomiast niewielkie działanie toksyczne wywoływały u ryb.

W niniejszej pracy dokonano monitoringu stężeń 16 WWA w próbkach pochodzących z oczyszczalni ścieków komunalnych i bytowo-gospodarczych.

Metodyka badań i zakres analiz

W próbkach ścieków analizowano stężenie 16 WWA wytypowanych przez EPA jako szczególnie szkodliwe. Właściwości fizyczno-chemiczne tych substancji przestawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Table 1

| Properties of 16 PAHs [3] | | | | | | | |
|---------------------------|------------------------|---|------------------------------------|--------|--------------------------------|--|--|
| Związek | Masa molowa [g/mol] | Rozpuszczalność w wodzie [µg/dm ³] | Liczba pierścieni aromatycznych | logKow | Stała Henry'ego [Pa·m³/mol] | | |
| Naftalen | 128,17 | 31700 | 2 | 3,37 | 43,0 | | |
| Acenaftylen | 154,20 | 3930 | | 4,07 | b.d. | | |
| Acenaften | 154,20 | 3900 | 2 | 4,33 | b.d. | | |
| Fluoren | 166,20 | 1980 | 5 | 4,18 | b.d. | | |
| Fenantren | 178,20 | 1290 | | 4,57 | b.d. | | |
| Antracen | 178,20 | 73 | | 4,54 | 3,24 | | |
| Fluoranten | 202,30 | 260 | | 5,22 | 3,96 | | |
| Piren | 202,25 | 135 | 4 | 5,32 | 1,04 | | |
| Benzo(a)antracen | 228,30 | 14 | | 5,61 | 0,92 | | |
| Chryzen | 228,30 | 2,0 | | 5,63 | 0,58 | | |
| Benzo(b)fluoranten | 252,30 | 1,2 | | 6,57 | 0,012 | | |
| Benzo(k)fluoranten | 252,30 | 0,55 | 5 | 6,84 | b.d. | | |
| Benzo(a)piren | 252,30 | 3,8 | 5 | 6,06 | b.d. | | |
| Dibenzo(a,h)antracen | 278,40 | 0,5 | | 6,86 | 0,046 | | |
| Benzo(ghi)perylen | 276,30 | 62,0 | 6 | 7,66 | 0,017 | | |
| Indeno[1,2,3-cd]piren | 276,30 | 0,26 | 0 | 7,23 | b.d. | | |

Properties of 16 PAHs [3]

Właściwości fizyczno-chemiczne 16 WWA [3]

b.d. - brak danych

Opis badanych obiektów

Monitoring stężenia WWA prowadzono w okresie wiosna-lato dla trzech komunalnych oczyszczalni ścieków zlokalizowanych w miastach aglomeracji śląskiej. W ostatnich latach zostały one poddane modernizacji w celu dostosowania jakości ścieków odprowadzanych do środowiska do zaostrzających się w tej dziedzinie norm prawnych. Obecnie oczyszczalnie pracują w dwustopniowym systemie mechaniczno-biologicznym. Na część mechaniczną składają się rzadkie kraty, gęste kraty, piaskowniki i osadniki wstępne, a na część biologiczną reaktory biologiczne. Pozostałe cechy opisujące poszczególne obiekty zamieszczono w tabeli 2.

Tabela 2 Table 2

| Cecha | Oczyszczalnia A | Oczyszczalnia B | Oczyszczalnia C |
|-------------------------------------|-----------------|-----------------|--------------------|
| Rodzaj oczyszczalni | Komunalna | Komunalna | Bytowo-gospodarcza |
| Udział ścieków przemysłowych [%] | 6,6 | b.d. | - |
| Średni przepływ [m ³ /d] | 32 922 | 18 678 | 3948 |
| Wiek osadu [d] | 15 | 20 | 30 |
| Stężenie osadu [g/dm ³] | 4,6 | 4,5 | 4-6 |
| RLM | 170 319 | 122 000 | 26 000 |

Characteristics of WWTPs

Charakterystyka oczyszczalni ścieków

b.d. - brak danych

Pobór próbek i metody analityczne

Do analizy pobierano próbki chwilowe ścieków surowych, wstępnie oczyszczonych po kratach i piaskowniku oraz odprowadzanych z oczyszczalni. Następnie były one przechowywane w szklanych ciemnych butelkach w temperaturze 4°C do momentu analizy. Przygotowanie próbki do analizy obejmowało w pierwszym etapie przefiltrowanie ścieków przez sączki z włókna szklanego o średnicy porów 1 µm, a następnie ekstrakcję do fazy stałej (ang. solid phase extraction SPE) w kolumienkach SupelcleanTM ENVI-18 o objętości 6 cm³ (1 g) firmy Supelco (Poznań, Polska). Przed ekstrakcja kolumienki kondycjonowano 3 cm³ metanolu i 3 cm³ wody dejonizowanej o pH próbki. Badane związki wydzielano z próbek o objętości 1 dm³ w przypadku ścieków oczyszczonych oraz 0,4 dm³ w przypadku ścieków surowych i wstępnie oczyszczonych na części mechanicznej. Następnie złoże kolumienki osuszono pod próżnią przez 5 min. WWA eluowano, stosując 3 cm³ dichlorometanu. Uzyskane po SPE eluaty suszono w strumieniu azotu, a suchą pozostałość rozpuszczono w 100 mm³ metanolu i poddano analizie chromatograficznej. Oznaczenia przeprowadzono z wykorzystaniem chromatografu gazowego sprzężonego z detektorem masowym (GC-MS, jonizacja elektronowa EI), model Saturn 2100 T firmy Varian zgodnie z opracowana przez Autorów metodyka [9]. Granice detekcji dla 16 analizowanych WWA były w zakresie od 0,3 do 0,6 ng/mm³.

Wyniki i dyskusja

Zawartość WWA w ściekach oczyszczonych

W tabeli 3 przedstawiono wyniki monitoringu WWA przeprowadzonego w odpływach z oczyszczalni A, B i C. W badanych próbkach oznaczono wszystkie 16 WWA wskazane przez EPA z wyjątkiem benzo(ghi)perylenu. Związkiem występującym w najwyższym stężeniu był piren. Jego stężenie było kilkanaście razy wyższe w stosunku do pozostałych WWA. Piren powstaje głównie w wyniku niepełnego spalania węgla kamiennego. Do ścieków może trafiać wskutek niewłaściwego składowania popiołów czy też czyszczenia pieców do ogrzewania budynków mieszkalnych. W ściekach pochodzących z oczyszczalni komunalnej (oczyszczalnia A i B) ogólna zawartość WWA (suma WWA) była dwukrotnie wyższa niż w odpływie oczyszczalni bytowo-gospodarczej (oczyszczalnia C). Natomiast porównując ogólny ładunek WWA w odpływach z obiektów przyjmujących ścieki komunalne, uwagę zwraca to, że wyższe ich stężenie występowało w obiekcie o większej przepustowości (oczyszczalnia A).

Tabela 3

| | Oczyszczalnia A | | Oczyszczalnia B | | Oczyszczalnia C | | | | |
|--------------------|--------------------------------|----------------|-----------------|---------|-----------------|---------|---------|---------|---------|
| Zeriensk | Stężenie [µg/dm ³] | | | | | | | | |
| Związek | Wartość | Wartość Środni | Śradnia | Wartość | Wartość | Śradnia | Wartość | Wartość | Śradnia |
| | min. | max | Sieuma | min. | max | Sieuma | min. | max | Sieuma |
| Naftalen | 0,05 | 14,65 | 4,98 | n.w. | 1,53 | 0,59 | n.w. | 0,63 | 0,22 |
| Acenaftylen | n.w. | 6 | 2,01 | 0,04 | 2,46 | 0,92 | n.w. | 1,57 | 0,63 |
| Acenaften | n.w. | 4,95 | 1,69 | 0,07 | 1,34 | 0,54 | 0,07 | 1,65 | 0,67 |
| Fluoren | n.w. | 4,53 | 1,6 | 0,18 | 2,68 | 1,59 | 0,24 | 1,2 | 0,73 |
| Fenantren | n.w. | 7,22 | 2,49 | 0,08 | 3,31 | 1,19 | 0,11 | 1,34 | 0,52 |
| Antracen | 0,08 | 21,59 | 7,49 | 0,1 | 13,58 | 4,85 | 0,38 | 2,13 | 1,02 |
| Fluoranten | 0,07 | 5,58 | 35,6 | n.w. | 124,99 | 8,64 | n.w. | 1,97 | 0,69 |
| Piren | 33,12 | 240,05 | 108,89 | n.w. | 225,97 | 112,9 | 0,65 | 211,87 | 89,15 |
| Benzo(a)antracen | 0,01 | 5,59 | 1,89 | n.w. | 1,94 | 0,68 | 0,08 | 0,9 | 0,35 |
| Chryzen | n.w | 1,44 | 0,49 | n.w. | 0,82 | 0,31 | n.w. | 0,73 | 0,27 |
| Benzo(b)fluoranten | 3,99 | 11,28 | 6,82 | 0,08 | 23,69 | 8,63 | 0,15 | 11,25 | 4,25 |
| Benzo(k)fluoranten | n.w. | 59,13 | 19,73 | n.w. | 33,51 | 18,94 | n.w. | 43,22 | 14,43 |
| Benzo(a)piren | n.w. | 2,86 | 0,97 | n.w. | 3,97 | 1,37 | n.w. | 1,4 | 0,48 |
| Indeno[1,2,3- | n w | 0.55 | 0.22 | 0.06 | 0.41 | 0.25 | 0.04 | 1.09 | 0.39 |
| cd]piren | 11. vv . | 0,55 | 0,22 | 0,00 | 0,41 | 0,25 | 0,04 | 1,07 | 0,57 |
| Dibenzo(a,h) | 0.24 | 1.22 | 0.88 | 0.22 | 1.35 | 0.68 | 0.23 | 2.7 | 1.08 |
| antracen | 0,21 | .,22 | 0,00 | 0,22 | 1,00 | 0,00 | 0,20 | -,' | 1,00 |
| Suma WWA | 37,7 | 386,64 | 195,75 | 1,01 | 441,55 | 162,08 | 2,07 | 283,65 | 114,88 |

Concentration of 16 PAHs in effluents of studied WWTPs

Wartości stężeń 16 WWA w odpływach z badanych oczyszczalni

n.w. - nie wykryto

W analizowanych odpływach WWA o wyższych masach cząsteczkowych, czyli posiadające w swej cząsteczce co najmniej cztery pierścienie aromatyczne, stanowiły ponad 87% ogólnej zawartości WWA (rys. 1). Ich wyższa trwałość w środowisku w porównaniu do węglowodorów o mniejszych masach jest związana z ich niższą rozpuszczalnością w wodzie, jak również lotnością opisaną stałą Henry'ego. Obie wielkości maleją wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej, natomiast od ich wartości zależy intensywność eliminacji WWA na drodze przemian biochemicznych i odparowania.



Rys. 1. Udział frakcji WWA o małych (LMW) i dużych (HMW) masach cząsteczkowych w ogólnej zawartości WWA na oczyszczalniach A, B i C

Fig. 1. Percent fraction of low and high molecular weight PAHs in effluent of studied WWTPs (A, B and C)



Rys. 2. Udział frakcji WWA o słabym i wysokim potencjale kancerogennym i mutagennym w ogólnej zawartości WWA w odpływach oczyszczalni A, B, C

Fig. 2. Percent fraction of PAHs with low and high cancerogenic and mutagenic potential per overall amount of PAHs in studied effluents (A, B and C)

Jak już wykazano, badane odpływy odprowadzone do odbiornika wodnego były obciążone ładunkiem WWA. Biorąc pod uwagę ich właściwości kancerogenne i mutagenne, zjawisko to jest bardzo niekorzystne, gdyż związki te negatywnie oddziałują na wodną faunę i florę [11]. Należy jednak podkreślić, że poszczególne WWA charakteryzuja się zróżnicowanym potencjałem kancerogennym i mutagennym. Dlatego też uzyskane w trakcie monitoringu wyniki przeanalizowano pod katem występowania w ściekach WWA o właściwościach silnie i słabo kancerogennych (rys. 2). Na podstawie pracy [12] do najbardziej szkodliwych i niebezpiecznych WWA zakwalifikowano benzo(a)apiren. antracen. benzo(a)antracen. indeno[1.2.3-cd]piren oraz dibenzo(a,h)antracen. W badanych odpływach WWA charakteryzujące się najwyższą toksycznością stanowiły niewielki procent ogólnej zawartości WWA, tj. od 3 do 7%. Zaobserwowano również tendencję, że w ściekach pochodzacych z oczyszczalni B i C ilość kancerogennych i mutagennych zanieczyszczeń była wyższa niż w odpływie A. Tak więc rodzaj oczyszczalni nie miał wpływu na obserwowana zależność. Można przypuszczać, że źródłem toksycznych WWA w ściekach nie są tylko strumienie z zakładów przemysłowych. W tym przypadku decydują różne warunki lokalne zlewni.

Skuteczność usuwania WWA na poszczególnych stopniach oczyszczenia

Na rysunku 3 przedstawiono efektywność usuwania substancji aktywnych biologicznie, jaką uzyskano w ciągu technologicznym oczyszczalni A. Przeprowadzone badania pozwoliły stwierdzić, że stężenie wykrytych w ściekach WWA uległo obniżeniu w zakresie od 2 do 44% już na etapie wstępnego oczyszczenia na kratach. Najprawdopodobniej wynikało to z chwilowego rozcieńczenia ścieków lub dyspersji poszczególnych związków, do którego mogło dochodzić podczas pompowania ścieków z głównych kolektorów do budynku krat. Można również przypuszczać, że obniżanie stężenia niektórych węglowodorów wynikało ze zjawiska odparowania. Kolejnym etapem wstępnego oczyszczania ścieków były piaskowniki, w których zachodziła separacja piasku, żwiru i tłuszczów. W tym etapie stopień obniżenia stężenia większości badanych WWA wyniósł ok. 26-78% w zależności od rodzaju związku. Nastąpiło to na skutek związania WWA z fazą lipidową innych zanieczyszczeń obecnych w ściekach oraz eliminacji zwiazków, które zostały zaadsorbowane na ziarnach piasku lub żwiru usuwanych na tym etapie oczyszczania. Uwagę zwraca natomiast fakt, że stężenie trzech związków, tj. acenatylenu, benzo(a)antracenu i benzo(a)pirenu, w ściekach pobranych po oczyszczeniu na piaskowaniu przyrosło (ujemne słupki). Zjawisko to jest często obserwowane, gdyż w piaskownikach napowietrzanych związki pierwotnie zaadsorbowane na cząstkach piasku są ponownie uwalniane z powodu ruchów powietrza i przedmuchiwania [13]. Desorpcja związków lipidowych konkuruje ze zjawiskiem ich adsorpcji na cząstkach stałych.

Wysokie, przekraczające 95% końcowe stopnie eliminacji WWA zaobserwowano dla związków dwu- i trzypierścieniowych, czyli o mniejszych masach cząsteczkowych, tj. naftalenu, acenaftylenu i acenaftenu. W przypadku związków o większych masach cząsteczkowych stopnie usunięcia nie przekraczały 80% z wyjątkiem antracenu i benzo(a)pierenu, dla których stopnie usunięcie były na poziomie 84 i 81%. Zaobserwowane różnice w stopniu eliminacji węglowodorów o dużych i małych masach cząsteczkowych wynikały z ich odmiennych właściwości fizyczno-chemicznych.

Węglowodory o dużych masach cząsteczkowych są bardziej oporne na utlenianie, redukcje i odparowanie [14]. Nie bez znaczenia jest również rozpuszczalność związków w wodzie, która maleje wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej. Węglowodory występujące w postaci nierozpuszczonej cząsteczki ulegają wprawdzie silniejszej adsorpcji w osadzie czynnym, ale nie podlegają przemianom prowadzącym do degradacji biologicznej czy też chemicznej.



Rys. 3. Efektywność usuwania WWA w ciągu technologicznym oczyszczalni ścieków A

Fig. 3. Removal degree of PAHs along the A WWTPs

Podsumowanie i wnioski

Na podstawie rezultatów przeprowadzonych badań sformułowano następujące wnioski z pracy:

- Konwencjonalny system oczyszczania ścieków nie umożliwiał całkowitej eliminacji WWA.
- Zawartość WWA w odpływach z oczyszczalni komunalnych o większej przepustowości była dwukrotnie większa niż dla obiektu przyjmującego ścieki bytowo-gospodarcze.
- Spośród 16 WWA we wszystkich trzech badanych odpływach w najwyższym stężeniu występował piren.
- W analizowanych próbkach zawartość WWA o wysokim potencjale kancerogennym i mutagennym stanowiła niewielki procent ogólnej sumy WWA.
- Dla WWA zawierających w swej cząsteczce 2 i 3 pierścienie aromatyczne zaobserwowano wyższe końcowe stopnie eliminacji niż dla związków o większej masie (liczba pierścieni aromatycznych ≥ 4).
- Takie procesy, jak rozcieńczanie, dyspersja, odparowanie, desorpcja i adsorpcja prawdopodobnie odpowiadały za odnotowane stopnie eliminacji WWA na etapie wstępnego oczyszczania ścieków, obejmującego separację mechaniczną zanieczyszczeń na karatach i piaskowniku.

Podziękowania

Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2013/11/B/ST8/04391.

Literatura

- Szustakowski M. Chem Inż Ekol. 2001;6:573-579. https://www.infona.pl/resource/ bwmeta1.element.baztech-article-BPG1-0014-0090.
- [2] Cetin B. Sci Total Environ. 2016;560-561:160-169. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.04.037.
- [3] Włodarczyk-Makuła M. Rocz Ochr Środow. 2011;13:1093-1104. http://ros.edu.pl/images/roczniki/ archive/pp_2011_067.pdf.
- [4] Kubiak M. Probl Hig Epidemiol. 2013;94(1):31-36. http://www.phie.pl/pdf/phe-2013/phe-2013-1-031.pdf.
- [5] Mattei P, Cincinelli A, Martellini T, Natalini R, Pascale E, Renella G. Sci Total Environ. 2016;566-67:567-574. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.05.140.
- [6] Janosz B, Bakowski W, Bodzek D. Ochr Środow. 1993;1-2:39-44. http://www.os.not.pl/docs/ czasopismo/1993/Janoszka_1-2-1993.pdf.
- [7] US-EPA United States Environmental Protection Agency. EPA/5404/1-86/013.1984.
- [8] Rengarajan T, Rajendran P, Nandakumar N, Lokeshkumar B, Rajendran P, Nishigaki I. Asian Pac J Trop Biomedic. 2015;5:182-189. DOI: 10.1016/S2221-1691(15)30003-4.
- [9] Bohdziewicz J, Dudziak M, Kamińska G, Kudlek E. Desalin Water Treat. 2016;57(3):1361-1369.
- [10] Kalinowski R, Załęska-Radziwiłł M. Inż Ochr Środow. 2005;2:179-188. https://is.pcz.pl/124/index/ czasopismo_ochrona_i_inzynieria_srodowiska/22.html.
- [11] Ikenaka Y, Sakamoto M, Nagata T, Takahashi H, Miyabara Y, Hanazato T, et al. J Toxicol Sci. 2013;38(1):131-136. DOI: 10.2131/jts.38.131.
- [12] Sapota A. Podstawy i Metody Oceny Środow Pracy. 2002;2:179-208. http://archiwum.ciop.pl/13760.
- [13] Clara M, Windhofer G, Weilgony P, Gans O, Denner M, Chovanec A, et al. Chemosphere. 2012;87:1265-1272. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2012.01.033.
- [14] Bojes H, Pope P. Regul Toxicol Pharmacol. 2007;47:288-295. DOI: 10.1016/j.yrtph.2006.11.007.

REMOVAL AND FATE OF PAHS DURING MECHANICAL-BIOLOGICAL WASTEWATER TREATMENT

Institute of Water and Wastewater Engineering, Silesian University of Technology, Gliwice

Abstract: This study presents results of the monitoring of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in raw, primary treated and secondary treated wastewater from 3 WWTPs located in Silesia. The assay procedure of the compounds included the separation of substances from sewage samples by solid phase extraction and chromatographic analysis with GC-MS. Based on calculated concentration of given PAHs in wastewater we determined their removal degree at various stages of treatment. Among 16 studied PAHs the highest concentration in raw sewage was reported for pyrene. This trend was observed for all three studied WWTPs. It was also found that wastewater from the WWTPs with the highest capacity was about 2 times higher in relation to the wastewater collected from smaller objects. The removal efficiency of the studied compounds during mechanical - biological treatment was in the range of 65 to 97%.

Keywords: PAHs, wastewater treatment, micropollutants in environment