

Artykuły

Papers

Ewa ADAMEK¹, Wojciech BARAN¹, Izabela SZOŁTYSEK-BOŁDYS¹
i Andrzej SOBCZAK²

OCENA EFEKTYWNOŚCI PROCESU FOTODEGRADACJI BARWNIKÓW AZOWYCH W OBECNOŚCI TLENKU CYNKU

THE ASSESSMENT OF THE EFFECTIVENESS OF PHOTODEGRADATION OF AZO-DYES IN THE PRESENCE OF ZINC OXIDE

Abstrakt: Trudności w usuwaniu zanieczyszczeń pochodzących z przemysłu włókienniczego (tzw. barwne ścieki) stanowią ważny problem, głównie w krajach rozwijających się. Jest to spowodowane m.in. trwałością i odpornością barwników na procesy biodegradacji oraz niecałkowitym usuwaniem w oczyszczalniach ścieków. Jednym z rozwiązań może być połączenie konwencjonalnego oczyszczania z tzw. metodami pogłębionego utleniania, do których zalicza się procesy fotokatalityczne. Celem niniejszej pracy była ocena efektywności procesu fotokatalitycznej degradacji barwników azowych (kationowych i anionowych) w ich roztworach wzorcowych w obecności tlenku cynku (ZnO) jako fotokatalizatora. Dla roztworu każdego barwnika, przy różnym pH (3,0-10,5) oraz dla różnych ilości ZnO (25-500 mg), wyznaczano stopień adsorpcji, stopień fotodegradacji oraz stałe szybkości reakcji degradacji. Stwierdzono, że wszystkie badane barwniki były odporne na fotolizę, a w obecności ZnO i pod wpływem promieniowania UV uległy fotokatalitycznej degradacji. Omawiane procesy rozkładu przebiegały każdorazowo zgodnie z kinetyką reakcji pseudopierwszego rzędu względem degradowanego barwnika. Najkorzystniejsze warunki do przeprowadzenia fotokatalitycznej degradacji dla prawie wszystkich barwników to pH 8,5-9,5 oraz 1,0 g ZnO/dm³. Wykazano również zależność pomiędzy stopniem adsorpcji barwników na powierzchni fotokatalizatora i stopniem ich fotodegradacji a pH roztworu i budową barwnika.

Słowa kluczowe: barwniki azowe, fotokatalityczna degradacja, tlenek cynku

Wstęp

Obecnie na świecie jest produkowanych ponad 100 000 barwników. Szacuje się, że w ciągu jednego roku ich roczna produkcja sięga $7 \cdot 10^5$ - $1 \cdot 10^6$ Mg, a wraz z odpadami poprodukcyjnymi do środowiska trafia ok. 10-15% barwników [1].

W myśl koncepcji ekorozwoju kraje wysokorozwinięte dążą do ograniczenia ilości wytwarzanych zanieczyszczeń. W fabrykach włókienniczych w krajach rozwijających się konwencjonalne usuwanie zanieczyszczeń (w postaci barwnych ścieków) stanowi jednak istotny problem. Większość stosowanych barwników - ze względu na złożoną strukturę cząsteczkową - jest stabilna i odporna na procesy biodegradacji. Skutkiem tego jest trwałość i trudność do usunięcia barwa ścieków oraz duża zawartość w nich związków organicznych [2]. Konwencjonalne metody oczyszczania ścieków połączone z metodami biologicznym są często nieefektywne. Obecność barwników w ściekach może naruszyć przebieg procesów biologicznego rozkładu w oczyszczalniach. Niektóre z barwników ulegają silnej adsorpcji na osadzie czynnym; istnieje więc ryzyko bezpośredniego wprowadzenia niedoczyszczonych, barwnych ścieków do wód powierzchniowych. Obecność barwników w zbiornikach wodnych powoduje zmiany jej przepuszczalności dla światła, co przyczynia

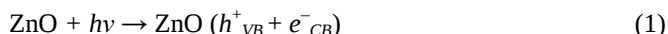
¹ Zakład Chemii Ogólnej i Nieorganicznej, Wydział Farmaceutyczny z Oddziałem Medycyny Laboratoryjnej, Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach, ul. Jagiellońska 4, 41-200 Sosnowiec, tel. 32 364 15 64, email: eadamek@sum.edu.pl

² Instytut Medycyny Pracy i Zdrowia Środowiskowego, ul. Kościelna 13, 41-200 Sosnowiec

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

się m.in. do zahamowania fotosyntezy oraz zmian w procesach metabolicznych organizmów zamieszkujących akweny [3, 4].

Proponowane nowe technologie oczyszczania, m.in. procesy membranowe i metody pogłębionego utleniania (*Advanced Oxidation Processes*, AOPs), mają - niestety - pewne ograniczenia [5, 6]. W wielu krajach, zwłaszcza rozwijających się, wybór sposobu oczyszczania ścieków opiera się na rachunku ekonomicznym: poniesione koszty muszą być jak najniższe. Jednym z rozwiązań może być połączenie oczyszczania biologicznego z AOPs, zwłaszcza z procesami fotochemicznymi [7, 8]. Przykładem takiego procesu jest fotokatalityczna degradacja w suspensji półprzewodnika (np. ZnO), inicjowana promieniowaniem UV



gdzie:

h^+_{VB} - dziura (hole) wygenerowana w paśmie walencyjnym półprzewodnika, posiadająca silne własności utleniające,

e^-_{CB} - elektron w paśmie przewodnictwa półprzewodnika o własnościach silnie redukujących.

Powstają w reakcjach:



radnik hydroksylowy (HO^*) ma jeden z najwyższych potencjałów utleniająco-redukujących, co umożliwia utlenianie praktycznie wszystkich związków organicznych, nawet tych o bardzo wysokiej trwałości i o złożonej strukturze cząsteczkowej. Istotnymi zaletami fotokatalizy są prostota wykonania i wysoka efektywność [9]. Dodatkowo, w odróżnieniu od TiO_2 , do degradacji związków organicznych - w tym barwników azowych - ZnO może aktywnie wykorzystywać światło słoneczne jako źródło energii [10].

Celem pracy było przeprowadzenie procesu fotodegradacji wybranych barwników azowych w obecności ZnO jako fotokatalizatora oraz dokonanie analizy uzyskanych wyników w obniesieniu do budowy cząsteczek barwnika.

Materiały i metody

Charakterystyka wybranych barwników azowych została zamieszczona w tabeli 1.

Wyjściowe roztwory barwników ($0,1 \text{ mmol/dm}^3$) zostały przygotowane w wodzie redetylowanej. Do szklanych krystalizatorów (pojemność 500 cm^3 , średnica $10,4 \text{ cm}$) wprowadzano po 10 cm^3 tych roztworów, 90 cm^3 wody redetylowanej oraz naważki ZnO (czystość $> 99\%$, Sigma-Aldrich). W przypadku doświadczeń dotyczących fotolizy do roztworów barwników nie dodawano naważek ZnO. Przygotowane próbki były intensywnie mieszane (mieszadła magnetyczne, Wigo ES-21), a w trakcie mieszania ustalano wartości pH. Przez 20 min przed rozpoczęciem naświetlania oraz w ciągu jego trwania próbki roztworów barwników były stale mieszane. Do naświetlania użyto czterech lamp UV - Philips Actynic BC, TL-40 W/10 (natężenie: $\text{UVa} = 5,35\text{-}5,21 \text{ W/m}^2$, $\text{VIS} = 9,29\text{-}9,24 \text{ W/m}^2$). Po określonym czasie z badanych próbek pobierano porcje (3 cm^3), które następnie odwirowywano (10 min, 400 RPM, Centrifuge MPW-223e).

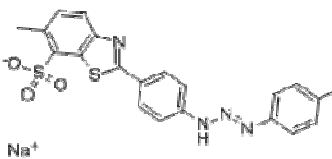
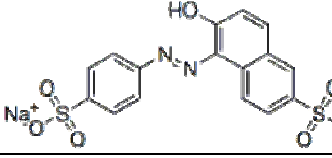
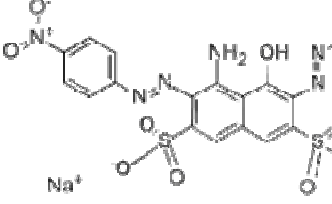
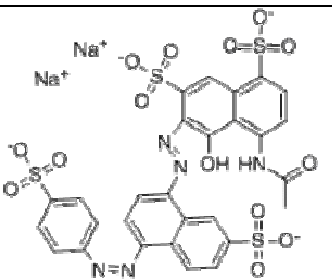
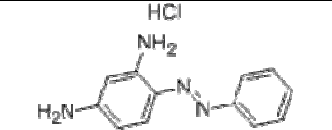
Przebieg zmian stężenia barwników podczas fotolizy oraz podczas procesu fotodegradacji rejestrowano w zakresie 200-800 nm za pomocą spektrofotometru Varian Cary 50 wyposażonego w kuwety kwarcowe (długość drogi optycznej 1 cm).

Tabela 1

Charakterystyka wybranych barwników azowych

Table 1

Characteristics of the studied azo-dyes

Nazwa polska	Synonimy	Skrót stosowany w tekście	Wzór strukturalny	Color Index C.I.	Masa molowa [g/mol]	$\lambda_{\max}$ [nm]
Żółcień tytanowa	Thiazogelb G, Titan Yellow, Clayton Yellow, Direct Yellow 9	TY (Titan Yellow)		19540	695,72	404
Żółcień pomarańczowa FCF	Sunset Yellow FCF, Orange Yellow 6, Food Yellow 3	OY (Orange Yellow 6)		15985	452,37	482
Czerń amidowa 10B	Amido Black 10B, Acid Black 1, Naphtalene Black 12	AB (Acid Black 1)		20470	616,49	617
Czerń brylantowa PN	Brilliant Black BN, Food Black 1, Blue Black BN	BB (Brilliant Black BN)		28440	867,68	572
Chryzoidyna	Chrysoidine G, Basic Orange 2	BO (Basic Orange 2)		11270	248,71	432

Do analizy wyników badań posłużono się następującymi wielkościami: stopniem fotolizy (X) oraz - oddzielnie - pojęciami dekoloryzacji roztworu (Y) i fotokatalitycznej degradacji barwników (Z). Dekoloryzacja dotyczy wyłącznie procesów fizycznych, m.in. adsorpcji, koagulacji i flokulacji barwników, zachodzących w próbkach z dodatkiem ZnO, ale niepoddanych naświetlaniu. Z kolei fotodegradacja barwników oznacza wyłącznie rozkład barwników w procesie fotokatalitycznych, tzn. w obecności ZnO i pod wpływem promieniowania UVA. Wymienione powyżej wielkości były wyznaczone na podstawie równań:

$$X = 100 (1 - A_X / A_O) \quad (4)$$

$$Y = 100 (1 - A_Y / A_O) \quad (5)$$

$$Z = 100 (1 - A / A_Y) \quad (6)$$

gdzie:

A_O - absorbancja roztworu barwnika bez naświetlania,

A_X - absorbancja roztworu barwnika po naświetlaniu promieniowaniem UV,

A_Y - absorbancja roztworów barwników po dodaniu ZnO oraz po odwirowaniu (bez naświetlania),

A - absorbancja roztworów barwników po dodaniu ZnO i po naświetlaniu oraz po odwirowaniu.

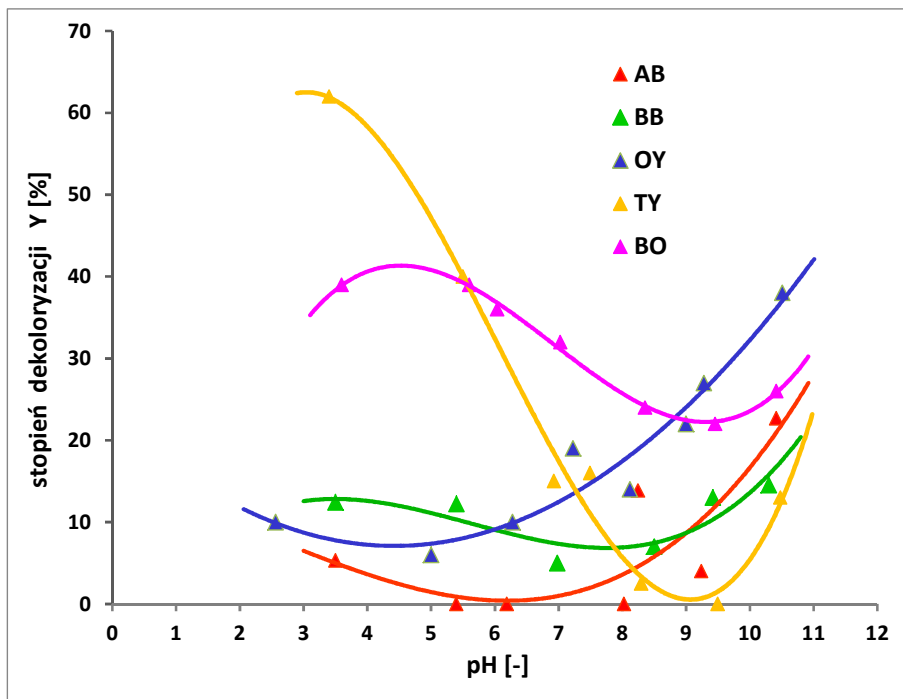
Dyskusja wyników

W pierwszym etapie badań dokonano oceny trwałości wybranych barwników na promieniowanie UVA. W tym celu ich roztwory ($0,01 \text{ mmol/dm}^3$) były naświetlane przez 90 min. W celu prawidłowej interpretacji wyników samego procesu fotokatalitycznego fotolizę barwników prowadzono w próbkach o różnym pH, tzn. przy 3,0, 7,0 i 9,5. Ponadto, w trakcie wyznaczenia stopnia fotolizy dokonywano korekty związanej z odparowywaniem wody w trakcie naświetlania. Stwierdzono, że w ustalonych warunkach doświadczalnych żaden z badanych barwników nie uległ rozkładowi pod wpływem promieniowania UVA.

W drugim etapie dokonano oceny wpływu pH na fotokatalityczną degradację barwników azowych ($0,01 \text{ mmol/dm}^3$) w obecności ZnO (50 mg). Stwierdzono, że wszystkie badane barwniki ulegały fotodegradacji w obecności ZnO, a stopień ich rozkładu zależał od pH środowiska, typu barwnika oraz od stopnia jego adsorpcji na powierzchni fotokatalizatora.

Na rysunku 1 przedstawiono zmiany w dekoloryzacji roztworów barwników azowych (Y) wynikające ze zmiany pH środowiska. Przyjęto, że dekoloryzacja była przede wszystkim skutkiem adsorpcji cząstek barwników na powierzchni ZnO (próbki te nie były naświetlane). Barwnik kationowy (BO) adsorbował się na powierzchni ZnO zarówno w środowisku kwaśnym ($Y \sim 40\%$ przy pH 3,5), obojętnym ($Y \sim 18\%$ przy pH 7), jak i zasadowym ($Y > 20\%$ przy pH $> 8,5$). Z grupy barwników azowych anionowych (AB, BB, OY, TY) tylko jeden, tzn. TY, silnie adsorbował się na powierzchni ZnO w środowisku kwaśnym, przy pH $\sim 3,5$. Wyznaczony w tych warunkach stopień dekoloryzacji roztworu TY był stosunkowo wysoki i wynosił $\sim 62\%$. W przypadku tego barwnika dekoloryzacja roztworów była zależna od zmiany pH, tzn. wraz ze wzrostem pH adsorpcja barwnika TY była coraz mniejsza, osiągając minimalną wartość (0%) przy pH

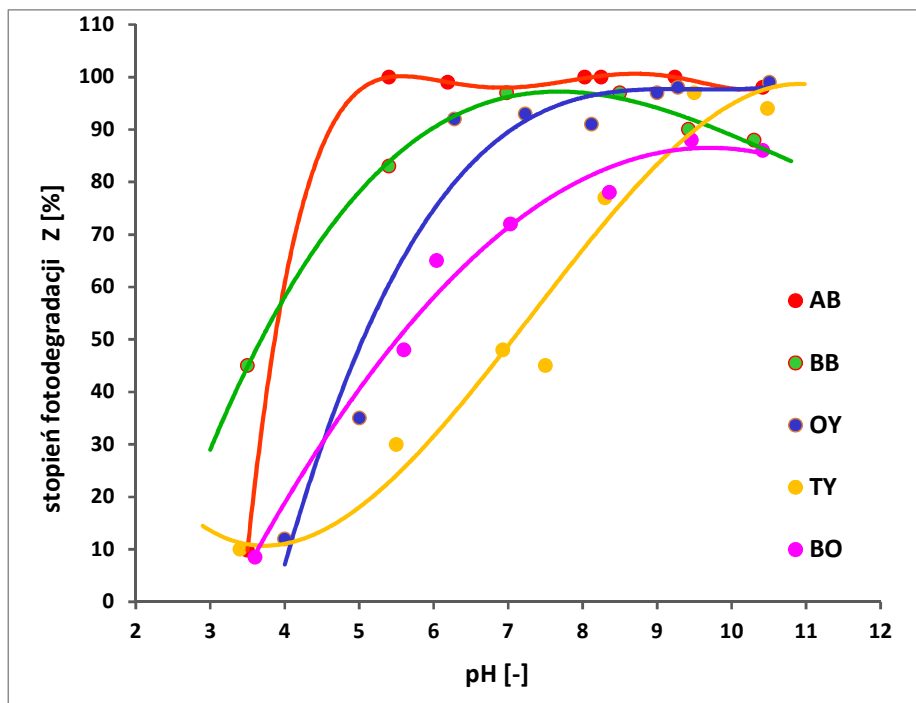
9,5. Dalszy wzrost pH spowodował wzrost stopnia adsorpcji TY, przy pH 10,4 stopień dekoloryzacji roztworu sięgał ~ 13%. Pozostałe barwniki anionowe w środowisku kwaśnym i obojętnym adsorbowały się na powierzchni ZnO na poziomie 5-15%. Zwiększenie zasadowości spowodowało zwiększenie stopnia adsorpcji AB, BB i OY, a tym samym stopień dekoloryzacji roztworów do 18-35% przy pH ~ 10,5.



Rys. 1. Zmiany dekoloryzacji roztworów barwników azowych ($0,01 \text{ mmol/dm}^3$) w obecności ZnO (50 mg) w zależności od pH środowiska

Fig. 1. The changes in the decolouration of azo dyes solutions (0.01 mmol/dm^3) in the presence of ZnO (50 mg) depending on the pH of solutions

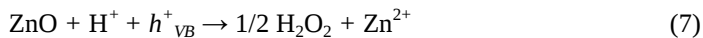
Różnice w przebiegu fotodegradacji barwników azowych przedstawiono na rysunku 2. W środowisku kwaśnym cztery spośród badanych barwników, tzn. AB, TY, OY oraz BO, ulegały fotokatalitycznej degradacji na poziomie 10%. Jedynie w przypadku BB stopień fotodegradacji wynosił w tych warunkach ~45%. W przypadku TY oraz BO, czyli barwników silnie adsorbujących się na powierzchni fotokatalizatora (rys. 1), wzrost pH środowiska przyczynił się do znacznego ich rozkładu. Przy pH ~8 stopień fotodegradacji TY i BO wynosił ~80%. W przypadku pozostałych barwników, tzn. AB, BB i OY, wysoki stopień rozkładu, który obserwowano już przy pH 6-7 (rzędu 90%), utrzymywał się także w środowisku silnie alkalicznym.



Rys. 2. Zmiany fotodegradacji roztworów barwników azowych (0,01 mmol/dm³) w obecności ZnO (50 mg) w zależności od pH środowiska

Fig. 2. The changes in the photodegradation of azo dyes solutions (0.01 mmol/dm³) in the presence of ZnO (50 mg) depending on the pH of solutions

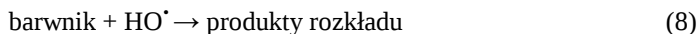
Nieznaczny stopień odbarwienia większości roztworów barwników w środowisku kwaśnym oraz ich bardzo niski stopień fotodegradacji mogą być wyjaśnione przez niską zdolność adsorpcyjną ZnO. W tych warunkach pH wynosi ona kilka procent, co potwierdzają wyniki innych badań [11]. Możliwe jest również inne wyjaśnienie zaobserwowanego, niskiego stopnia fotodegradacji wszystkich badanych barwników w środowisku kwaśnym. W badaniach prowadzonych przez m.in. Spathis i Poulios [12] wykazano, że w roztworach wodnych, pod wpływem naświetlania promieniowaniem UVA, ZnO może ulegać częściowemu rozpuszczeniu, tzw. fotokorozji. W środowisku kwaśnym przebiega ona w następujący sposób:



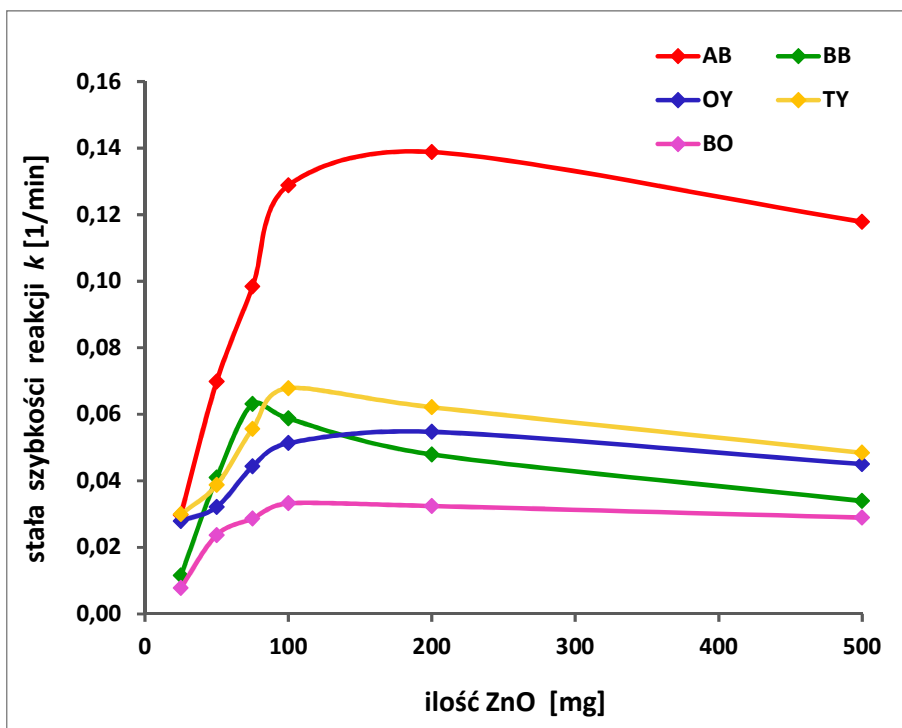
W związku z powyższym część h^+_{VB} zamiast uczestniczyć w generowaniu $\text{HO}^\bullet$ (równania (2) i (3)) może uczestniczyć w konkurencyjnej reakcji utleniania ZnO (równanie (7)) i tym samym zmniejszyć całkowitą efektywność procesu fotokatalitycznego [13].

Do wysokiego rozkładu barwników azowych w środowisku kwaśnym przyczynia się najprawdopodobniej inny efekt. Na powierzchni ZnO obecne są nieskompensowane ładunki elektryczne, pochodzące od nie w pełni skoordynowanych jonów Zn^{2+} i O^{2-} .

W roztworach kwaśnych powierzchnia ZnO jest sprotonowana, natomiast w roztworach o wyższym pH na powierzchni ZnO, a dokładniej w pobliżu jonów Zn^{2+} adsorbują się głównie cząsteczki H_2O i jony OH^- ($\text{H}_2\text{O}_{\text{ads}}$, OH^-_{ads}). Mogą one zostać utlenione przez h^+_{VB} , które zostały wygenerowane pod wpływem promieniowania UVA (równania (2) i (3)). Powstałe rodniki $\text{HO}\cdot$ mogą uczestniczyć w dalszych reakcjach wolnorodnikowych z cząstkami barwników zaadsorbowanymi na powierzchni ZnO. W rezultacie prowadzi to do degradacji związków organicznych:



Na podstawie powyższych wyników przyjęto, że najwyższe wartości stopnia fotodegradacji dla każdego z badanych barwników były w środowisku zasadowym (przy pH 8,5-9,5). W tych warunkach przeprowadzono badania dotyczące wpływu ilości użytego fotokatalizatora (0,25-5,00 g ZnO/dm^3) na efektywność fotokatalitycznej degradacji barwników (rys. 3). Procesy fotodegradacji wszystkich badanych barwników przebiegały zgodnie z kinetyką reakcji pseudopierwszego rzędu. W związku z tym można było wyznaczyć stałą szybkości reakcji k [$1/\text{min}$].



Rys. 3. Wpływ ilości fotokatalizatora na stałą szybkości reakcji fotodegradacji barwników azowych przy pH 9; stężenie barwników = $0,01 \text{ mmol}/\text{dm}^3$

Fig. 3. The effect of photocatalyst amount on the photodegradation rate constants at pH 9; the dyes concentration = $0,01 \text{ mmol}/\text{dm}^3$

W przypadku wszystkich badanych barwników, tzn. AB, BB, OY, TY oraz BO, stwierdzono początkowy wzrost stałej szybkości ze wzrostem ilości dodawanego ZnO (25-100 mg). Po osiągnięciu maksymalnej wartości k , przy której proces przebiegał najefektywniej, dalszy wzrost ilości fotokatalizatora (> 100 mg) w naświetlanych próbkach barwników powodował zmniejszenie stałej szybkości, a tym samym mniejszą efektywność fotodegradacji. Zbyt wysokie stężenie cząstek ZnO, zwłaszcza w powierzchniowych warstwach naświetlanych roztworów barwników, przyczynia się do blokowania dostępu promieniowania UVA do cząstek ZnO znajdujących się w warstwach głębszych. W rezultacie dochodzi do niekorzystnego efektu rozpraszania światła na cząstkach fotokatalizatora i do zmniejszenia efektywności fotodegradacji barwników. Innym, niekorzystnym efektem stosowania zbyt wysokich stężeń fotokatalizatora może być aglomeracja jego cząstek, powodująca zmniejszenie jego powierzchni aktywnej.

Wnioski

Roztwory barwników azowych nie ulegały fotolizie w środowisku kwaśnym, obojętnym ani zasadowym, a więc były odporne na działanie promieniowania UVA. Wszystkie badane barwniki ulegały fotokatalitycznej degradacji, inicjowanej promieniowaniem UVA, w obecności ZnO jako fotokatalizatora. Procesy te w przypadku wszystkich badanych barwników przebiegały zgodnie z kinetyką reakcji pseudopierwszego rzędu. Roztwory barwników ulegały dekoloryzacji wskutek adsorpcji cząstek barwnika na powierzchni ZnO, jednak w różnym stopniu w zależności od środowiska reakcji. W miarę wzrostu pH stopień fotodegradacji wzrastał, osiągając największe wartości w środowisku zasadowym (pH 8,5-9,5). Efektywność fotodegradacji barwników zależała od ilości dodanego fotokatalizatora. Po osiągnięciu wartości optymalnej (100 mg ZnO) dalszy wzrost ilości dodanego ZnO nie miał wpływu na zwiększenie stopnia fotodegradacji barwników.

Literatura

- [1] Robinson T, McMullan G, Marchant R, Nigam P. *Biores Technol.* 2001;77:247-255. DOI: 10.1016/S0960-8524(00)00080-8.
- [2] Solecka M, Ledakowicz S. *Biotechnologia.* 2005;2:103-124. www.pfb.info.pl/files/kwartalnik/2_2005/Solecka-Ledakowicz.pdf.
- [3] de Campos Ventura-Camargo B, Marin-Morales MA. *Textiles and Light Industrial Science and Technology (TLIST).* 2013;2(2)85-103. <http://www.tlist-journal.org/paperInfo.aspx?ID=5405>.
- [4] Afaq A. *Int J Pharm Bio Sci.* 2010;1:1-4. <http://ijpbs.net>.
- [5] Yuan R, Ramjaun SN, Wang Z, Liu J. *Chem Eng J.* 2012;192:171-178. DOI: 10.1016/j.cej.2012.03.080.
- [6] Zhou M, He J. *Electrochim Acta.* 2007;53:1902-1910. DOI: 10.1016/j.electacta.2007.08.056.
- [7] Castro E, Avellaneda A, Marco P. *Environ Prog Sustain Energy.* 2014;33:873-885. DOI: 10.1002/ep.11865.
- [8] Siew-Teng O, Pei-Sin K, Weng-Nam L, Sie-Tiong H, Yung-Tse H. *Water.* 2011;3:157-176. DOI: 10.3390/w3010157.
- [9] Daneshvar N, Salari D, Khataee AR. *J Photochem Photobiol A.* 2004;162:317-322. DOI: 10.1016/S1010-6030(03)00378-2.
- [10] Sakthivel S, Neppolian B, Shankar MV, Arabindoo B, Palanichamy M, Murugesan V. *Sol Energ Mat Sol C.* 2003;77:65-82. DOI: 10.1016/S0927-0248(02)00255-6.
- [11] Daneshvar N, Rasoulifard MH, Khataee AR, Hosseinzadeh F. *J Hazard Mater.* 2007;143:95-101. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.08.072.
- [12] Spathis P, Poullos I. *Corros Sci.* 1995;37:673-680. DOI: 10.1016/0010-938X(95)80001-8.
- [13] Han J, Qiu W, Gao W. *J Hazard Mater.* 2010;178:115-122. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.01.050.

THE ASSESSMENT OF THE EFFECTIVENESS OF PHOTODEGRADATION OF AZO-DYES IN THE PRESENCE OF ZINC OXIDE

¹ Medicine Department of General and Analytical Chemistry, School of Pharmacy with the Division of Laboratory, Medical University of Silesia in Katowice, Sosnowiec

² Institute of Occupational Medicine and Environmental Health, Sosnowiec

Abstract: Difficulties in removing of pollutants from textile industry (the so-called coloured effluent) are a significant problem, particularly in the developing countries. It is caused by, among other, stability and resistance of dyes to biodegradation processes and incomplete removal of dyes in wastewater treatment plants. One of the solutions may be a combination of the conventional, mechanical-biological treatment with advanced oxidation processes, which include photocatalytic processes. The aim of this study was to evaluate the efficiency of photocatalytic degradation of azo dyes (cationic and anionic) in the standard solutions in the presence of zinc oxide (ZnO) as a photocatalyst. The degree of dyes adsorption, the degree of photodegradation and reaction rate constants were determined in each dye solution at different pH values (3.0-10.5) and at different amounts of ZnO (25-500 mg). All the investigated azo-dyes were resistant to photolysis and they underwent the photocatalytic degradation in the presence of ZnO and under UV-irradiation. In each case the processes were carried out in accordance with the kinetics of pseudo-first order reaction with respect to the degraded dye. The most favourable conditions to the photocatalytic degradation for almost all azo-dyes were: pH 8.5-9.5 and 1.0 g ZnO/dm³. Additionally, a relationship between the degree of dyes adsorption on the photocatalyst surface, the degree of photodegradation and pH of the dyes solutions and the dye structure was also stated.

Keywords: azo-dyes, photocatalytic degradation, zinc oxide

Wojciech BARAN¹, Ewa ADAMEK¹ i Andrzej SOBCZAK²

OCENA WRAŻLIWOŚCI MIKROORGANIZMÓW ŚRODOWISKOWYCH NA ANTYBIOTYKI Z WYKORZYSTANIEM TESTÓW PŁYTKOWYCH

ASSESSMENT OF SENSITIVITY OF ENVIRONMENTAL MICROORGANISMS TO ANTIBIOTICS USING THE PLATELET ASSAYS

Abstrakt: Ogromna konsumpcja antybiotyków wynikająca z ich powszechnego, globalnego zastosowania zarówno w farmakoterapii, jak i w hodowli zwierząt przyczyniła się do znacznego zwiększenia ich stężeń w środowisku. Obecne w środowisku antybiotyki wpływają na mikroorganizmy i sprzyjają powstawaniu lekoopornych szczepów bakterii. Celem pracy była ocena wrażliwości mikroorganizmów środowiskowych na cztery wybrane antybiotyki (Ampicylinę, Doksylicyklinę, Tylozynę i Sulfatiazol), należące do grup najczęściej wykorzystywanych w gospodarce rolnej. Wielkość ta ma istotne znaczenie podczas projektowania biologicznych systemów oczyszczania ścieków zawierających znaczne ilości antybiotyków oraz - pośrednio - może służyć jako wskaźnik stopnia narażenia określonych ekosystemów na długotrwałą ekspozycję na antybiotyki. Jako miarę wrażliwości mikroorganizmów na wymienione wyżej antybiotyki przyjęto wartości MTC (Microbial Toxic Concentrations), wyznaczane z wykorzystaniem komercyjnego testu płytkowego MARA[®]. Stosując procedury wykorzystywane w tym teście, wyznaczono również wartości MTC badanych antybiotyków względem nieselekcjonowanych mikroorganizmów pochodzących z rzeki Brynicy oraz wchodzących w skład osadu czynnego oczyszczalni ścieków Radocha II w Sosnowcu. Stwierdzono, że w przypadku testu MARA[®] po 48-godzinnej inkubacji najniższe wartości MTC w obecności Doksylicykliny i Tylozyny uzyskano dla *Microbacterium* spp. (odpowiednio $0,0053 \pm 0,0003$ i $0,042 \pm 0,010$ mg/dm³). Szczepem najbardziej wrażliwym na Ampicylinę okazał się *Staphylococcus warneri* (MTC = $0,019 \pm 0,003$ mg/dm³), a na Sulfatiazol *Brevundimonas diminuta* (MTC = $9,4 \pm 1,1$ mg/dm³). Jednocześnie stwierdzono, że spośród mikroorganizmów testowych szczególnie mało wrażliwe na wszystkie badane antybiotyki okazały się *Citrobacter freundii* oraz *Pseudomonas aurantiaca*. W przypadku mikroorganizmów nieselekcjonowanych te pochodzące z Brynicy okazały się znacznie bardziej wrażliwe od pozyskanych z oczyszczalni. Wartości MTC dla mikroorganizmów rzecznych względem Ampicyliny, Doksylicykliny, Tylozyny i Sulfatiazolu wynosiły odpowiednio 50 ± 23 , $1,5 \pm 1,0$, 33 ± 11 i 42 ± 18 mg/dm³.

Słowa kluczowe: antybiotyki, środowisko, ekotoksyczność, testy toksyczności

Wstęp

Roczne globalne zużycie antybiotyków jest szacowane na od 100 000 do 200 000 Mg [1]. Jednym z największych światowych konsumentów tych leków są Stany Zjednoczone. Według Amerykańskiej Agencji ds. Żywności i Leków (FDA), tylko w 2009 roku w USA zużyto 16 400 Mg antybiotyków, z czego prawie 80% zostało użyte w produkcji żywności. Leki te były stosowane w większości w lecznictwie i profilaktyce chorób zwierząt, a około 1300 Mg zastosowano jako stymulujące wzrost dodatki do pasz [2, 3]. Szacunkowe dane donoszą, że w USA 88% hodowanych świń i 42% cieląt otrzymuje w paszy profilaktycznie antybiotyki, głównie z grupy tetracyklin lub makrolidów [4]. Prawdopodobnie równie duże

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 64, email: bw-xxl@wp.pl

² Instytut Medycyny Pracy i Zdrowia Środowiskowego, ul. Kościelna 13, 41-200 Sosnowiec

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

(lub większe) ilości antybiotyków zużywane są w gospodarce hodowlanej krajów azjatyckich. Na przykład w Wietnamie w hydrokulturach na 1000 kg produktu zużywa się 700 g antybiotyku (w Norwegii w podobnych hodowlach zużywa się jedynie 1 g/1000 kg produktu) [2, 5].

W Unii Europejskiej i Szwajcarii podobne praktyki są zabronione [4], jednak, jak wskazują opublikowane w Danii wyniki monitoringu zużycia antybiotyków, zakaz ten jest systematycznie obchodzony [6].

Antybiotyki wykorzystywane w hodowli zwierząt często trafiają do środowiska w sposób periodyczny. Szybko ulegają w nim biotransformacji (np. antybiotyki β -laktamowe) lub rozproszeniu (np. sulfonamidy). Powoduje to, że kontrola ich stężeń może być trudna i kosztowna, a uzyskane wyniki mogą nie odzwierciedlać rzeczywistego narażenia środowiska. Jednak nawet incydentalny kontakt mikroorganizmów środowiskowych z antybiotykami powoduje pojawienie się lekoopornych szczepów, bytujących w danym ekosystemie przez długi czas [7]. Fakt ten można potwierdzić badaniami genetycznymi. Problemem jest w tym przypadku wysoki koszt takich badań.

Z wyżej opisanych powodów za celowe uznano opracowanie prostej i taniej metody szacowania narażenia środowiska na kontakt z antybiotykami. Mikroorganizmy środowiskowe, a ściślej ich wrażliwość na antybiotyki mogą w tym przypadku być wskaźnikiem takiego narażenia. W przypadku obecności antybiotyków w określonym ekosystemie bytujące w nim mikroorganizmy powinny cechować podwyższoną oporność na te leki. Zatem powinien istnieć wprost proporcjonalny związek pomiędzy opornością mikroorganizmów danego ekosystemu a narażeniem go na działanie antybiotyków. Aktywność żywych mikroorganizmów można śledzić, wykorzystując ich zdolność do redukcji bezbarwnego chlorowodoru 2,3,5-trójfenyloitetrazoliny do czerwonego formazanu. Proces ten wykorzystywany jest między innymi w płytkowych testach MARA[®], służących do oceny toksyczności chronicznej, a wykorzystujący jako bioindykatory dziesięć szczepów bakterii i drożdże [8, 9]. Wyznaczana w tym teście wartość Microbial Toxic Concentration (*MTC*) jest miarą odporności mikroorganizmów testowych na substancje chemiczne [8, 9]. Wielkość ta ma istotne znaczenie podczas projektowania biologicznych systemów oczyszczania ścieków zawierających znaczne ilości substancji toksycznych. Potencjalnie może również być wykorzystana w szacowaniu ryzyka środowiskowego.

Celem pracy była ocena wrażliwości mikroorganizmów środowiskowych na cztery wybrane antybiotyki (Ampicylinę, Doksycylinę, Tylozynę i Sulfotiazol) należące do grup najczęściej wykorzystywanych w gospodarce rolnej. Dla tych antybiotyków wyznaczono wartości *MTC* z użyciem komercyjnego testu płytkowego MARA[®]. Stosując procedury wykorzystywane w tym teście, wyznaczono również wartości *MTC* badanych antybiotyków względem nieselekcjonowanych mikroorganizmów pochodzących z rzeki Brynicy oraz wchodzących w skład osadu czynnego oczyszczalni ścieków Radocha II w Sosnowcu.

Materialy i metody

Wybrane do badań antybiotyki zostały scharakteryzowane w tabeli 1. Próbkę inokulum stanowił osad czynny z komory tlenowej oczyszczalni ścieków Radocha II w Sosnowcu

oraz woda z nurtu rzeki Brynicy. Niezwłocznie po pobraniu próbek te zostały wykorzystane do szczepienia pożywek w teście płytkowym.

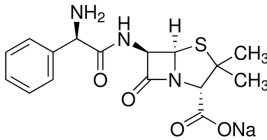
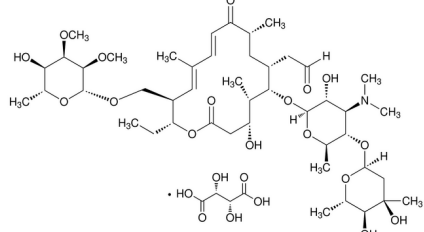
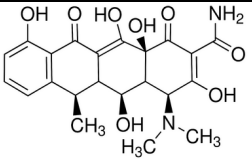
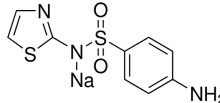
Oznaczanie wartości MTC dla badanych antybiotyków za pomocą testu MARA[®] wykonano zgodnie z procedurą producenta (NCIMB Ltd, Szkocja) [10]. Schemat aplikacji płytek testowych przedstawiono na rysunku 1. Stężenia wyjściowe badanych próbek antybiotyków (w rzędzie G) ustalono na podstawie szacunków w oparciu o dane literaturowe [9, 11]. Dla każdego antybiotyku wykonano serię trzech oznaczeń. Płytki skanowano zgodnie z procedurą, po 18 oraz, dodatkowo, po 48 godzinach inkubacji w temperaturze 30°C. Informacje o mikroorganizmach testowych wykorzystywanych w teście MARA[®] przedstawiono na rysunku 1.

Tabela 1

Charakterystyka badanych antybiotyków

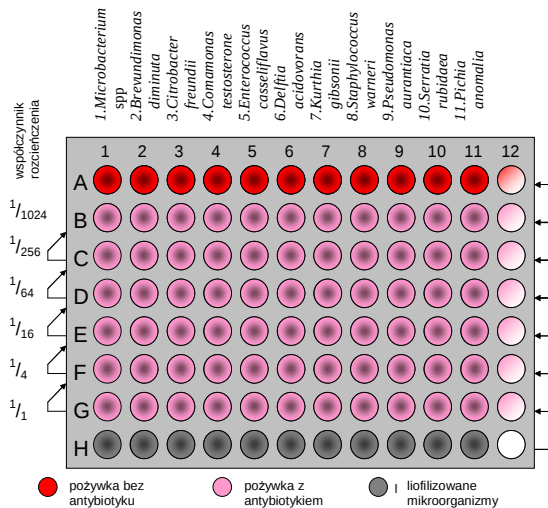
Table 1

Characteristics of the investigated antibiotics

Nazwa (numer CAS)	Struktura chemiczna	Producent (czystość)
Ampicylina - sól sodowa (69-53-4)		Sigma-Aldrich (91.0-100.5)
Tylozyny winian (1401-69-0)		Sigma-Aldrich (aktywność: ≥ 800 jednostki/mg)
Doksycykliny hyklat (24390-14-5)	 • HCl • 1/2 H₂O • 1/2 CH₃CH₂OH	Sigma-Aldrich (≥ 98%)
Sulfatiazol - sól sodowa (144-74-1)		Sigma-Aldrich (> 99%)

Wartości MTC względem nieselekcjonowanych mikroorganizmów pochodzących z rzeki i oczyszczalni ścieków wyznaczano w analogiczny sposób, przy czym pożywkę w kolumnach 1-11 szczepiono bezpośrednio porcjami wody lub osadu czynnego o objętości 15 nm³. Jako pożywkę, podobnie jak w teście MARA[®], stosowano wodny roztwór zawierający 2% (m/m) peptonu sojowego (Fluka) i 0,02% (m/m) chlorku 2,3,5-trifenylotetrazoliowego (POCH). Płytki skanowano po 24-godzinnej inkubacji

w temp. 30°C. Kolumna 12 zawierała pożywkę niezaszczepioną i stanowiła kontrolę jej sterylności. Przyjęta procedura pozwalała na jednorazowe wykonanie 11 serii pomiarowych. Skany płytek analizowano, wykorzystując oprogramowanie do wyznaczania wartości MTC firmy NCIMB Ltd, Szkocja.



Rys. 1. Procedura preparowania płytek do oceny toksyczności wybranych antybiotyków (wyznaczania wartości MTC)

Fig. 1. Procedure of the plate preparation to assess the toxicity of the selected antimicrobial drugs (determination of MTC values)

Rezultaty i dyskusja

Przykładowe skany płytek testowych aplikowanych pożywką z Doksycyliną przedstawiono na rysunku 2. Rysunek 2a i 2b pokazuje obraz tej samej płytki testowej MARA[®] odpowiednio po 18 i 48 godzinach inkubacji. Na rysunku 2c i 2d zamieszczono skany płytek szczepionych osadem czynnym i wodą z rzeki. Wyniki uzyskane we wszystkich przeprowadzonych eksperymentach zamieszczono w tabeli 2.

Na podstawie rezultatów uzyskanych z użyciem komercyjnego testu MARA[®] stwierdzono, że istnieją duże różnice wrażliwość mikroorganizmów względem badanych leków. Poza tym na poszczególne badane leki wrażliwe są inne z mikroorganizmów wskaźnikowych (tab. 2). Wypadkowe działanie toksyczne tych leków ilustruje następujący szereg:

Sulfatiazol >> Tylozyna > Ampicylina >> Doxycyklina

Najmniejszą wrażliwość obserwowano w przypadku Sulfatiazolu. W jego przypadku wzrost 5 z 11 mikroorganizmów wskaźnikowych nie został zakłócony w badanym zakresie stężeń. Oznacza to, że mikroorganizmy te nie są wrażliwe na Sulfatiazol o stężeniu $\leq 300 \text{ mg/dm}^3$. Jednak, wg danych literaturowych, wrażliwość tych samych mikroorganizmów na inny sulfonamid - Sulfadiazynę jest znacznie wyższa [9].

Tabela 2

Wartości MTC badanych antybiotyków

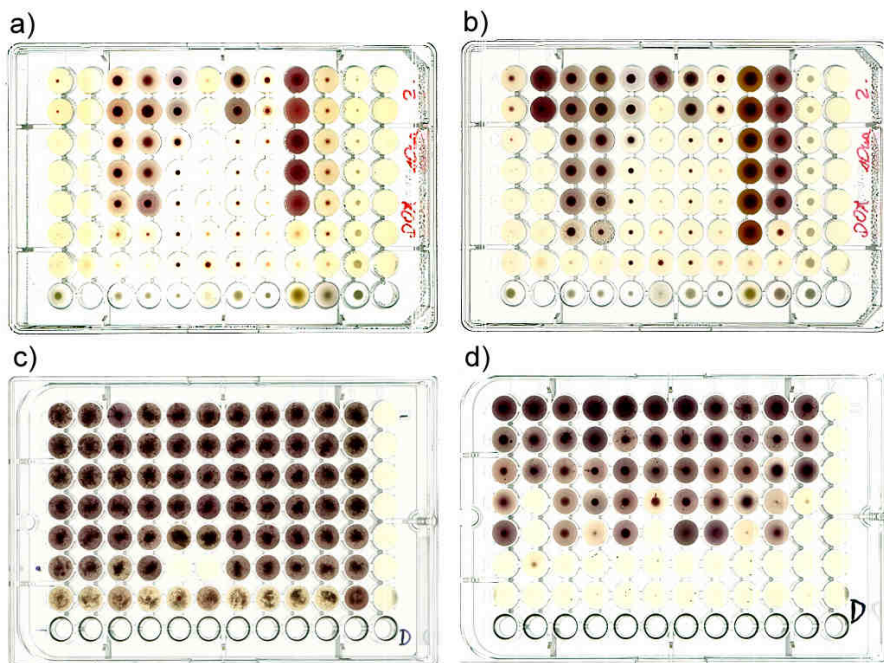
Table 2

The MTC values of the used antibiotics

Bioindykator/ inokulum	MTC [mg/dm ³]			
	Ampicylina	Doksycyklina	Tylozyna	Sulfatiazol
Wyniki testu MARA[®] po 18 (48) godz. inkubacji				
C _{max} antybiotyku (w rzędzie G) [mg/dm ³]	50	10	50	300
<i>Microbacterium</i> spp.	0,24±0,02 (0,12±0,04) ¹	0,088±0,060 (0,0053±0,0003) ¹	0,34±0,21 (0,042±0,010) ¹	306±9 (29,5±6,5) ¹
<i>Brevundimonas diminuta</i>	1,4 ² (10,3±1,7) ¹	bd ³ (0,011±0,000) ¹	4,4±1,9 (30,5±19,5) ¹	4,8 ² (9,4±1,1) ¹
<i>Citrobacter freundii</i>	24 ±7 (21±0) ¹	0,54±0,23 (1,65±0,05) ¹	9,8±0,3 (> 50) ¹	195±28 (275±41) ¹
<i>Comamonas testosteroni</i>	30±21 (> 50) ¹	0,77 ² (0,54±0,10) ¹	> 50 (> 50) ¹	> 300 (240±55) ¹
<i>Enterococcus casseliflavus</i>	0,89±0,59 (0,99±0,21) ¹	0,074±0,005 (0,089±0,021) ¹	4,2±2,9 (6,1±0,1) ¹	> 300 (> 300) ¹
<i>Delftia acidovorans</i>	33±25 (32±10) ¹	0,003 ² (0,0033±0,0001) ¹	7,7±3,3 (> 50) ¹	4,4 ² (28,5±0,5) ¹
<i>Kurthia gibsonii</i>	0,024±0,002 (0,034±0,001) ¹	0,015±0,004 (0,016±0,001) ¹	1,2±0,3 (1,3±0,1) ¹	105±5 (221±0) ¹
<i>Staphylococcus warneri</i>	0,019±0,005 (0,019±0,003) ¹	0,021±0,002 (0,014±0,000) ¹	2,1±0,1 (1,4±0,2) ¹	> 300 (213±34) ¹
<i>Pseudomonas aurantiaca</i>	40±24 (> 50) ¹	0,46±0,25 (2,95±0,05) ¹	> 50 (> 50) ¹	3,5±0,4 (125±22) ¹
<i>Serratia rubidaea</i>	0,15±0,11 (0,98±0,12) ¹	1,26±0,49 (0,98±0,13) ¹	19±25 (> 50) ¹	216±167 (218±24) ¹
<i>Pichia anomalia</i>	35±22 (30±10) ¹	> 10 (8,50±6,82) ¹	> 50 (> 50) ¹	> 300 (> 300) ¹
Średnia szacowana wartość z testu MARA	~ 15,0 (~ 15,0) ¹	~ 1,32 (~ 1,34) ¹	~ 18 (~ 31) ¹	~ 184 (~ 178) ¹
Wyniki dla osadu czynnego i wody rzecznej po 24 godz. inkubacji				
C _{max} antybiotyku (w rzędzie G) [mg/dm ³]	100	50	100	300
Osad czynny	82±36	31±13	89±34	261±89
Woda rzeczna	50±23	1,5±1,0	33±12	42±18

¹⁾ po 48 godzinach inkubacji²⁾ wynik uzyskany na podstawie jednej możliwej do interpretacji próby³⁾ nie uzyskano wyników możliwych do interpretacji

Za najbardziej istotne należy uznać, że zaobserwowano bardzo duże różnice wrażliwości poszczególnych mikroorganizmów testowych na poszczególne badane leki. Przykładowo, wartość MTC względem Doksycykliny dla najbardziej wrażliwych mikroorganizmów (*Microbacterium* spp. i *D. acidovorans*) była około 3000 mniejsza niż wartości MTC dla opornych drożdży (*P. anomalia*). Podobne rezultaty uzyskane względem innych antybiotyków zostały również opisane przez Nałęcz-Jaweckiego i in. [9]. Wskazuje to, że rezultaty uzyskane z wykorzystaniem jednogatunkowych testów do oceny ekotoksyczności mogą być niemiarodajne.



Rys. 2. Przykładowe skany płytek inkubowanych w obecności Doksycykliny: a) MARA[®] po 18 h inkubacji, b) MARA[®] po 48 h inkubacji, c) szczepionych osadem czynnym po 24 h inkubacji, d) szczepionych wodą po 24 h inkubacji

Fig. 2. The sample scans of the plates incubated with Doxycycline: a) MARA[®] after 18 hours of incubation, b) MARA[®] after 48 hours of incubation, c) inoculated with activated sludge and after 24 hours of incubation, d) inoculated with water and after 24 hours of incubation

W przypadku badań o przeznaczeniu komercyjnym kontrowersje mogą również wzbudzać testy wielogatunkowe, w których dokonano wcześniejszej selekcji mikroorganizmów testowych z uwzględnieniem oczekiwanych rezultatów. W tym kontekście zastosowanie gotowych testów wielogatunkowych pozwala na bardziej rzetelną ocenę oddziaływania określonych substancji na środowisko, a zwłaszcza pozwala na pewniejsze wyznaczanie wartości NOEC i potencjalnego ryzyka środowiskowego. Pewien problem stanowią duże różnice szybkości wzrostu mikroorganizmów testowych. W konsekwencji, po podanej w instrukcji producenta 18-godzinnej inkubacji uzyskuje się w wielu przypadkach zbyt niski przyrost kolonii testowych, również w rzędzie kontrolnym (rys. 2a). Z tego powodu czas inkubacji został przedłużony do 48 godzin. Przykładowe rezultaty przedstawiono na rysunku 2b. Jak wskazują dane zamieszczone w tabeli 2, większość rezultatów uzyskanych po 18 i 48 godzinach nie różni się w istotny sposób. Stwierdzono jednak, że, wydłużając czas inkubacji, znacznie poprawiono jakość uzyskanego na płycie obrazu i dzięki temu zwiększono precyzję jego odczytu (rys. 2a i 2b). Kwestią otwartą pozostaje standaryzacja opisywanej metody.

Na rysunku 2c i 2b przedstawiono skany płytek szczepionych odpowiednio osadem czynnym i wodą rzeczną, inkubowanych w obecności Doksylicyny. Wartości MTC dla wszystkich badanych antybiotyków zamieszczono w tabeli 2. Odzwierciedlają one efekt toksyczny w stosunku do mikroorganizmów mniej wrażliwych, obecnych w próbkach w badanych próbkach środowiskowych. Z tego powodu nie są właściwe do określania ryzyka środowiskowego, jednak mogą stanowić podstawę do wyznaczania granicznych stężeń substancji toksycznych w procesach biodegradacji.

Stwierdzono, że mikroorganizmy osadu czynnego cechuje znacznie wyższa oporność względem wszystkich badanych leków niż mikroorganizmy pochodzące z rzeki. Szczególnie dużą różnicę obserwowano w przypadku Doksylicyny i Sulfatiazolu. Może być to spowodowane znacznie większą bioróżnorodnością mikroorganizmów osadu czynnego, jednak może być również dowodem na występowanie w tej próbce mikroorganizmów o genetycznie zmienionym metabolizmie gwarantującym wyższą lekooporność. Obecność i wysoka aktywność takich mikroorganizmów (czas badania jest krótszy niż potencjalny czas adaptacji) mogą wskazywać, że środowisko ich bytowania jest lub było narażone na działanie substancji powodujących powstawanie takiej oporności (w tym antybiotyków). Charakterystyczna jest znacznie wyższa niż średnia w teście MARA® oporność mikroorganizmów względem Ampicyliny. Może to być spowodowane powszechnością stosowania tego antybiotyku w Polsce w medycynie. Z drugiej strony te z mikroorganizmów wskaźnikowych MARA®, które bytują w glebach (np. *C. freundii*, *C. testosterone*, *D. acidovorans*, *P. aurantiaca*), również są mało wrażliwe na penicyliny. Zaskakującą jest wysoka wrażliwość mikroorganizmów rzeki Brynicy na Sulfatiazol (tab. 1). Ponieważ ekosystem Brynicy nie jest narażony na kontakt ze ściekami rolniczymi, zatem ryzyko jego ekspozycji na sulfonamidy jest również niewielkie. W dostępnej literaturze brak jest danych dotyczących obecności sulfonamidów w wodach tej rzeki.

Reasumując, uzyskane rezultaty wskazują na występowanie związku pomiędzy wartościami MTC wyznaczonymi z wykorzystaniem testu płytkowego a obecnością mikroorganizmów lekoopornych świadczących o narażeniu ekosystemu na antybiotyki. Niewątpliwie jednak wyznaczenie ilościowych zależności wymaga znacznie szerszych badań.

Wnioski

Mikroorganizmy wskaźnikowe wykorzystywane w badaniach ekotoksyczności znacznie różnią się wrażliwością. Dlatego rzetelna ocena oddziaływania określonych substancji na środowisko wymaga zastosowania gotowych testów wielogatunkowych, np. testu MARA®. Wysoką jakość wyników uzyskiwanych w takim teście można otrzymać, dopasowując czas trwania inkubacji do szybkości wzrostu mikroorganizmów testowych.

Za pomocą testów płytkowych można w prosty i tani sposób wyznaczyć wrażliwość mikroorganizmów środowiskowych na dowolne substancje chemiczne, w tym antybiotyki. Wrażliwość ta prawdopodobnie może być miarą wcześniejszego narażenia tych mikroorganizmów na oddziaływanie antybiotyków.

Podziękowania

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

Literatura

- [1] Zuccato E, Bagnati R, Melis M, Fanelli R, Castiglioni S. J Hazard Mater. 2010;179:1042-1048. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.03.110.
- [2] Hollis A, Ahmed Z. New Engl J Med. 2013;369:2474-2476. DOI: 10.1056/NEJMp1311479.
- [3] FDA. Summary Report on Antimicrobials Sold or Distributed for Use in Food-producing Animals 2009. 2010:1. <http://www.fda.gov/downloads/ForIndustry/UserFees/AnimalDrugUserFeeActADUFA/UCM231851.pdf>.
- [4] Landers T, Cohen B, Wittum T, Larson E. Public Health Rep. 2012;127:4-22.
- [5] Carvalho ED, Silva DG, Silva RJ, editors. Health and Environment in Aquaculture. Rijeka, Croatia: InTech; 2012. DOI: 10.5772/2462.
- [6] 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.
- [7] Pruden A. Environ Sci Technol. 2014;48:5-14. DOI: 10.1021/es403883p.
- [8] Wadhia K, Dando T, Thompson KC. J Environ Monit. 2007;9:953-958. DOI: 10.1039/b704059h.
- [9] Nałęcz-Jawecki G, Wadhia K, Adomas B, Piotrowicz-Cieślak AI, Sawicki J. Environ Toxicol. 2010;25:487-494. DOI: 10.1002/tox.20593.
- [10] <http://www.ncimb.com/DefaultInfo.aspx?Page=mara%20toxicity%20test%20kits>.
- [11] Adamek E, Baran W, Ziemiańska J, Sobczak A. Appl Catal B Environ. 2012;126:29-38. DOI: 10.1016/j.apcatb.2012.06.027.

ASSESSMENT OF SENSITIVITY OF ENVIRONMENTAL MICROORGANISMS TO ANTIBIOTICS USING THE PLATELET ASSAYS

¹ Department of General and Analytical Chemistry, School of Pharmacy with the Division of Laboratory Medicine, Medical University of Silesia in Katowice, Sosnowiec

² Institute of Occupational Medicine and Environmental Health, Sosnowiec

Abstract: High consumption of antibiotics, resulting from their widespread global use both in the pharmacotherapy as well as in the animal husbandry, has contributed to significant increase their concentrations in the environment. The residual of antibiotics in the environment affect the micro-organisms and conducive to the formation of drug-resistant bacteria strains. The aim of the study was to assess the sensitivity of environmental microorganisms to four selected antibiotics (Ampicillin, Doxycycline, Tylosin and Sulfatiazol) that belong to the most commonly groups used in agriculture. The sensitivity of environmental microorganisms is important during the design process of biological wastewater treatment systems containing significant amounts of antibiotics and - indirectly - can serve as an indicator of exposure of specific ecosystems to a long exposure to antibiotics. The Microbial Toxic Concentrations (MTC) values, determined using a commercial MARA[®] microbiotest, were used as a measure of microorganisms sensitivity to the selected antibiotics. Additionally, the MTC values of these antibiotics to unselected microorganisms from Brynica river and microbes included in the activated sludge from the wastewater treatment plant (Radocha II in Sosnowiec) were determined based on the procedures used in MARA[®] test. In the case of MARA[®] biotest, the lowest MTC values of doxycycline and tylosin were obtained for *Microbacterium* spp. (0.0053 ± 0.0003 and 0.042 ± 0.010 mg/dm³, respectively) after 48 hours of incubation. The most sensitive strains was *Staphylococcus warneri* to Ampicillin (MTC = 0.019 ± 0.003 mg/dm³) and *Brevundimonas diminuta* to Sulfathiazole (MTC = 9.4 ± 1.1 mg/dm³). Simultaneously, *Citrobacter freundii* and *Pseudomonas aurantiaca* were especially very insensitive to the all selected antibiotics among the test microorganisms. In the case of unselected microorganisms, these from Brynica river were much more sensitive than those from the wastewater treatment plant. The MTC values of Ampicillin, Doxycycline, Tylosin and Sulfatiazol relative to river microorganisms were 50 ± 23 , 1.5 ± 1.0 , 33 ± 11 and 42 ± 18 mg/dm³, respectively.

Keywords: antibiotics, environment, ecotoxicity, toxicity tests

Martyna BLUS¹, Elwira TOMCZAK¹ i Michał TYLMAN¹

WPLYW DODATKU NANORUREK WĘGLOWYCH NA HYDRODYNAMIKĘ MEMBRAN POLIMEROWYCH

EFFECT OF CARBON NANOTUBES ADDITION ON THE HYDRODYNAMICS OF POLYMER MEMBRANES

Abstrakt: Oczyszczanie wody ze szkodliwych związków może się odbywać za pomocą różnych metod, między innymi adsorpcji (wymiany jonowej), dezynfekcji chemicznej, sedymentacji czy technik membranowych. Większość z tych procesów jest mało efektywna oraz wymaga dużych nakładów energetycznych, co generuje dodatkowe koszty, dlatego też konieczne jest usprawnienie istniejących już metod oczyszczania wód. W pracy przedstawiono modyfikację ultrafiltracyjnych membran polimerowych (CA) za pomocą nanorurek węglowych (CNTs). Dzięki właściwościom CNTs można zwiększyć strumień permeatu. W przeprowadzonych badaniach membrany przygotowywano zgodnie z wcześniej opracowaną własną preparatyką i wzbogacano różną ilością nanorurek węglowych. Membrany były wytwarzane metodą inwersji faz, następnie sprawdzano je w procesie ultrafiltracji (UF).

Słowa kluczowe: nanorurki węglowe, hydrodynamika, membrany polimerowe, inwersja faz, ultrafiltracja

Wstęp

W celu usuwania związków wielkocząsteczkowych z wody i ścieków można stosować szereg metod fizycznych i chemicznych, włączając w to strącanie chemiczne [1], koagulację [2], wymianę jonową [3], procesy membranowe [4] i adsorpcję [5, 6]. Na szczególną uwagę zasługują techniki membranowe, które znajdują zastosowanie w szeroko rozumianych procesach separacji, w tym uzyskania wysokiej jakości wody na potrzeby domowe i przemysłowe oraz usuwania albo odzysku odpadów toksycznych lub cennych składników z różnych ścieków przemysłowych [7-9]. Membrany zyskały ważne miejsce w technologii chemicznej i są stosowane w przemyśle spożywczym i farmaceutycznym. Wraz z pojawieniem się technologii membranowych procesy jednostkowe, takie jak separacja, koncentracja i oczyszczanie stały się opłacalne dla przemysłu z powodu wysokiej efektywności rozdzielania, niskiego zużycia energii, prostoty działania oraz nowoczesnych, kompaktowych modułów [10].

Najważniejszą częścią procesu separacji membranowej jest sama membrana, a membrany polimerowe są najczęściej używane w procesach membranowych. W rzeczywistości wszystkie polimery można stosować jako materiał budulcowy membrany, ale pod względem chemicznym i ze względu na różne właściwości fizyczne tylko ograniczona liczba polimerów jest stosowana w praktyce [11].

Podstawowym procesem ciśnieniowym jest ultrafiltracja. W ostatnich latach stała się istotnym procesem w przemyśle, np. w zakresie biotechnologii ze względu na wyraźne korzyści, między innymi niskie ciśnienie robocze, stosunkowo niską temperaturę pracy i pracę w temperaturze otoczenia [12].

¹ Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka, ul. Wólczańska 213, 90-924 Łódź, tel. 42 631 36 76, email: martyna.blus@dokt.p.lodz.pl

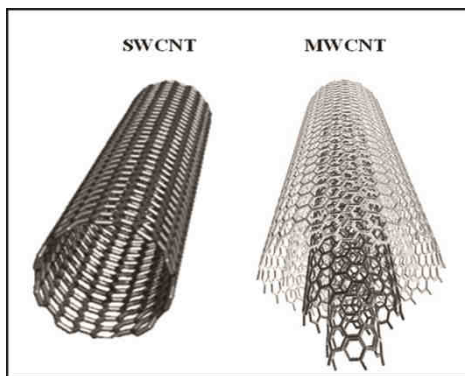
* Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'15, Jarnołtówek, 14-16.10.2015

Materiały użyte do badań

Kwas octowy (AA) 99,5% czda został użyty jako rozpuszczalnik, pochodził z firmy POCH, natomiast główny polimer, octan celulozy (CA) 100.000, z firmy CROS ORGANICS. Jako środek porotwórczy zastosowano poliwinylpirolidon K30 (PVP) z firmy Fluka. Plastyfikatorem był poliglikol etylenowy 1500 (PGE) firmy ROTH. Nanorurki węglowe (jednościenne/single-walled) (CNTs) pochodziły z firmy STREAM CHEMICALS.

Nanorurki węglowe

Nanorurki węglowe (CNTs) są alotropową odmianą węgla. Te cylindryczne cząsteczki węgla mają ciekawe właściwości, które czynią je potencjalnie przydatnymi w wielu zastosowaniach w nanotechnologii, elektronice, optyce i innych dziedzinach inżynierii materiałowej oraz medycynie [13, 14]. Wykazują niezwykłą wytrzymałość i unikalne właściwości elektryczne i są skutecznymi przewodnikami ciepła. Jednakże ich zastosowanie na skalę przemysłową może być ograniczone przez ich potencjalną toksyczność [15-17]. Rysunek 1 przedstawia schemat budowy jedno- i wielościennych nanorurek węglowych. Głównym celem prezentowanej pracy była preparatyka membran polimerowych z udziałem CNTs i wykazanie wzrostu przepuszczalności dla wody w zależności od udziału CNTs, plastyfikatora i środka porotwórczego.



Rys.1. Schemat jednościennych (SWCNTs) oraz wielościennych (MWCNTs) nanorurek węglowych [18]

Fig. 1. Scheme of single-wall carbon nanotube (SWCNT) and multi-wall carbon nanotube (MWCNT) [18]

Preparatyka membran

We wstępnym etapie badań opracowywano podstawowy skład membrany wytwarzanej metodą inwersji faz, który następnie optymalizowano ze względu na właściwości mechaniczne, plastyczność i strumień permeatu przechodzącego przez membranę. Następnie membrany o określonym, podstawowym składzie wzbogacono dodatkiem jednościennych nanorurek węglowych. CNTs były rozdyspergowywane przez 1 h w rozpuszczalniku, następnie do tak przygotowanego roztworu dodawano polimeru. Po 2 h mieszania mechanicznego dodawano plastyfikatora oraz środka porotwórczego i mieszano

mechanicznie przez kolejną godzinę. Tak przygotowywany roztwór był odpowietrzany za pomocą pompy próżniowej. Po około 2 h formowano membranę o grubości 250 μm przy użyciu noża odlewniczego firmy Elcometer 3530 i poddawano kąpeli w wodzie destylowanej o temperaturze poniżej 7°C. Powodowało to powstanie porów po wymyciu PVP. Tak przygotowana membrana była kondycjonowana w wodzie destylowanej przez około 24 h, a następnie sprawdzano jej hydrodynamikę podczas procesu ultrafiltracji. W tabeli 1 przedstawiono składy membran wytworzonych metodą inwersji faz, a na rysunku 2 przykładowy obraz mikroskopowy powierzchni membrany.

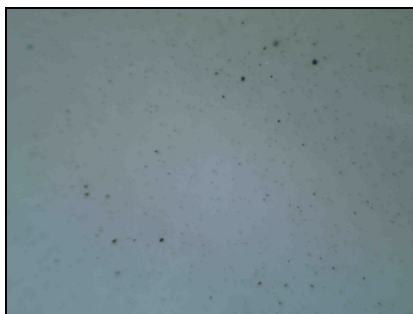
Składy membran

Tabela 1

The composition of membranes

Table 1

CH ₃ COOH	CA	PVP	PGE	CNTs
		[g]		[mg]
100	25	1	3	0
			3	0,75
			3	1,50
			3	2,00
			3	2,50
			5	0
			5	0,75
			5	1,50
			5	2,00
			5	2,50

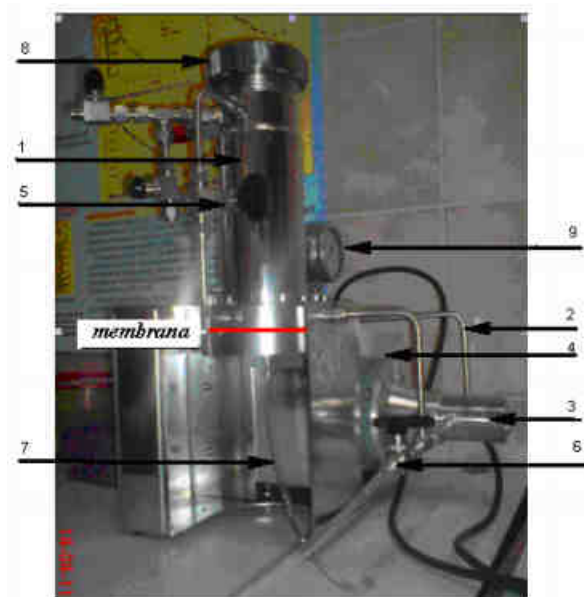


Rys. 2. Obraz mikroskopowy powierzchni membrany

Fig. 2. Microscopic image of the surface of the membrane

Aparatura

Proces ultrafiltracji przeprowadzano na urządzeniu laboratoryjnym LABCELL CF-1 firmy KOCH (rys. 3). Sprawdzano wielkość strumienia permeatu w zależności od ciśnienia dla różnych składów membran.



Rys. 3. Aparatura pomiarowa: 1 - zbiornik główny, 2 - przewody zasilające, 3 - pompa, 4 - silnik, 5 - zawór regulujący, 6 - zawór spustowy, 7 - przewód odbioru permeatu, 8 - pokrywa zbiornika, 9 - manometr

Fig. 3. Measuring apparatus: 1 - the main tank, 2 - power cords, 3 - pump, 4 - engine, 5 - control valve, 6 - drain valve, 7 - wire receiving permeate, 8 - the lid of the tank, 9 - gauge

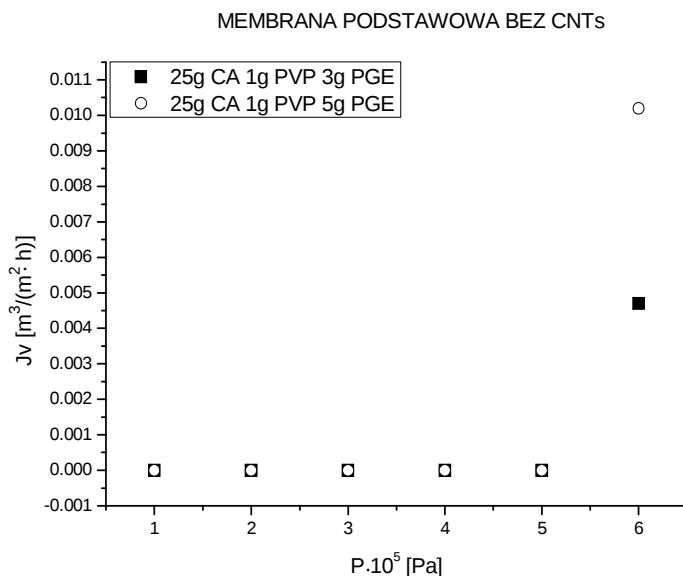
Wyniki badań

Uzyskane wyniki z eksperymentów i obliczeń przedstawiono na rysunkach 4-9.

Na rysunku 4 zaprezentowano wykres zależności strumienia permeatu od ciśnienia dla membrany o podstawowym składzie, bez dodatku CNTs. Jak można zauważyć, tak przygotowana membrana nie wykazywała przepuszczalności aż do ciśnienia 6 bar. Z tego względu zdecydowano się wzbogacić ją dodatkiem CNTs. Zestawienie wyników dla wszystkich składów membran przedstawia rysunek 5. Widać również, że otrzymano zdecydowanie lepsze wyniki dla membran z większą zawartością PGE jako plastyfikatora (5 g). Można zauważyć, że membrany o podstawowym składzie, tj. bez domieszki CNTs, wykazują kilkukrotnie mniejszy strumień permeatu niż membrany z tym dodatkiem. Co więcej, zależność ilości plastyfikatora od wielkości strumienia permeatu jest tutaj odwrotnie proporcjonalna niż w przypadku membran z nanorurkami węglowymi.

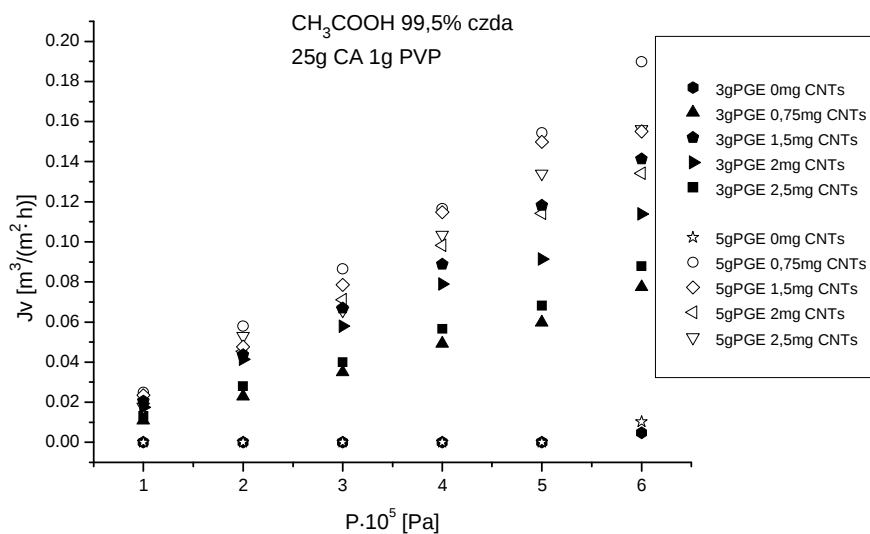
Rysunki 6 i 7 przedstawiają zależność strumienia permeatu od ciśnienia dla membran z dodatkiem 3 oraz 5 g plastyfikatora.

Analizując uzyskane wyniki, nie można stwierdzić, że większa ilość CNTs wpływa na zwiększenie strumienia permeatu. W przypadku dodatku 3 g PGE najwyższy strumień uzyskano dla dodatku 1,5 mg CNTs, natomiast dla 5 g PGE najlepszy rezultat dla 0,75 mg CNTs.



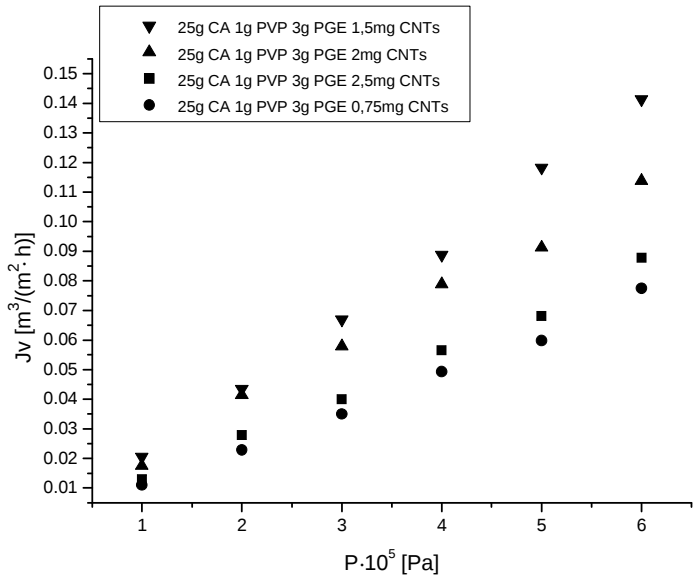
Rys. 4. Zależność strumienia permeatu od ciśnienia dla membrany o podstawowym składzie, bez dodatku CNTs

Fig. 4. The dependence of permeate flux from pressure for the membrane with the basic composition, without the addition of CNTs

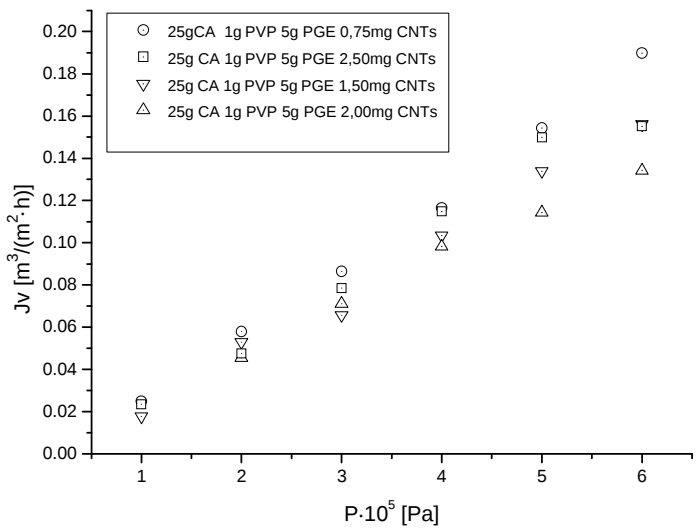


Rys. 5. Zależność strumienia permeatu od ciśnienia dla wszystkich składów membran

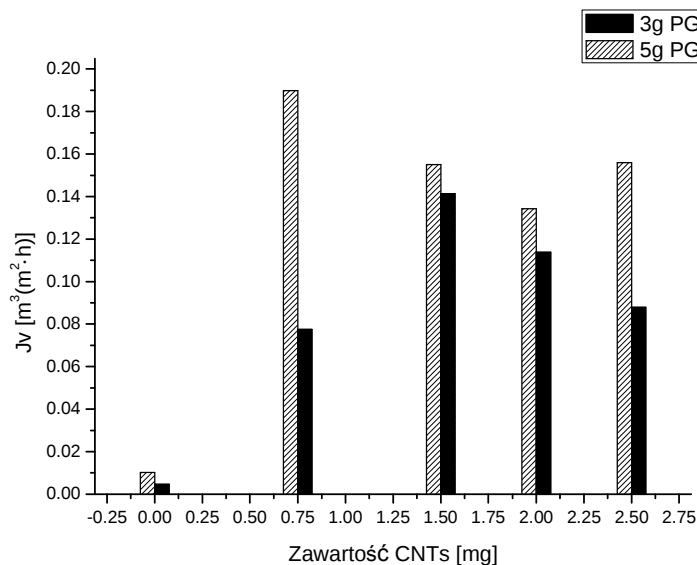
Fig. 5. The dependence of permeate flux from pressure for the all membranes compositions



Rys. 6. Zależność strumienia permeatu od ciśnienia dla membran z mniejszą ilością plastyfikatora (dodatek CNTs)
Fig. 6. The dependence of permeate flux from pressure for membranes with smaller amount of plasticizer (addition of CNTs)

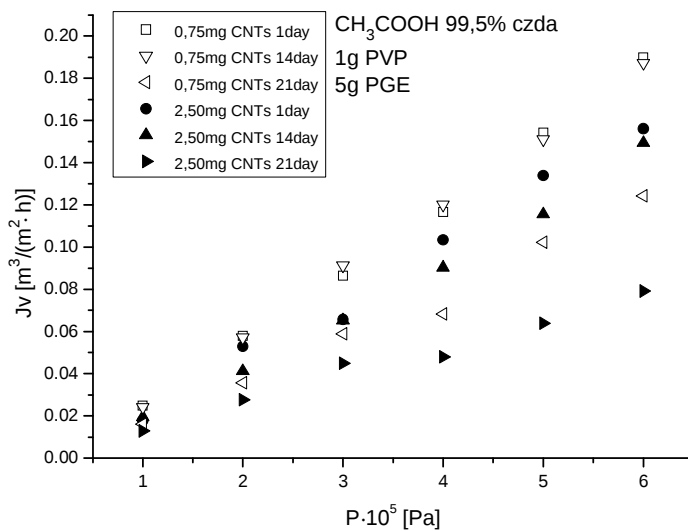


Rys. 7. Zależność strumienia permeatu od ciśnienia dla membran z większą ilością plastyfikatora (dodatek CNTs)
Fig. 7. The dependence of permeate flux from pressure for membranes with bigger amount of plasticizer (addition of CNTs)



Rys. 8. Zależność strumienia permeatu od zawartości CNTs dla różnych ilości plastyfikatora

Fig. 8. The dependence of permeate flux from content of CNTs for different amount of plasticizer



Rys. 9. Porównanie strumienia permeatu od ciśnienia dla membran z różną zawartością CNTs w czasie

Fig. 9. Comparison of permeate flux from pressure for membranes containing different CNTs with time

Porównanie wielkości strumieni w zależności od zawartości CNTs oraz PGE przedstawiono na rysunku 8, natomiast na rysunku 9 porównano własności hydrodynamicznych dwóch membran o różnej zawartości CNTs 1 dnia, po 14 dniach oraz po 21 dniach. Jak można zauważyć, następuje pogorszenie własności permeacyjnych membrany. Może to świadczyć o wymywaniu CNTs z matrycy polimerowej i zasklepianiu się wytworzonych wcześniej porów.

W związku z powyższym należy optymalizować skład membrany ze względu na wszystkie składniki wprowadzone do matrycy polimerowej. Niemniej jednak w każdym przypadku po dodaniu CNTs uzyskano wyższe strumienie permeatu. Dla wymienionych przypadków wzrost w stosunku do membrany wyjściowej był 15- i 16-krotnie.

Podsumowanie i wnioski

Przedmiotem pracy była ocena możliwości separacyjnych membran polimerowych z dodatkiem nanorurek węglowych. Wykazano, że dodatek nanorurek węglowych znacząco zwiększa strumień permeatu filtrowanej cieczy. Po przeprowadzeniu wstępnych badań należy optymalizować skład membrany i opracować technikę unieruchomienia CNTs w matrycy polimerowej.

Po uzyskaniu stabilnej mechanicznie i hydrodynamicznie membrany kolejnym krokiem powinno być przeprowadzenie badań dla związków o znanej masie cząsteczkowej w celu określenia cut-off i właściwości separacyjnych membrany.

Literatura

- [1] Ghosh P, Samanta AN, Ray S. Reduction of COD and removal of Zn^{2+} from rayon industry wastewater by combined electro-Fenton treatment and chemical precipitation. *Desalination*. 2011;266:213-217. DOI: 10.1016/j.desal.2010.08.029.
- [2] Xiao F, Simcik MF, Gulliver JS. Mechanisms for removal of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) from drinking water by conventional and enhanced coagulation. *Water Res*. 2013;47:49-56. DOI: 10.1016/j.watres.2012.09.024.
- [3] Alvarado L, Torres IR, Chen A. Integration of ion exchange and electrodeionization as a new approach for the continuous treatment of hexavalent chromium wastewater. *Sep Purif Technol*. 2013;105:55-62. DOI: 10.1016/j.seppur.2012.12.007.
- [4] Kappel C, Kemperman AJB, Temmink H, Zwijnenburg A, Rijnaarts HHM, Nijmeijer K. Impacts of NF concentrate recirculation on membrane performance in an integrated MBR and NF membrane process for wastewater treatment. *J Membrane Sci*. 2014;453:359-368. DOI: 10.1016/j.memsci.2013.11.023.
- [5] Tomczak E, Tosik P. Sorption equilibrium of azo dyes Direct Orange 26 and Reactive Blue 81 onto a cheap plant sorbent. *Ecol Chem Eng S*. 2014;21:435-445. DOI: 10.2478/eces-2014-0032.
- [6] Kamiński W, Tomczak E, Tosik P. Kinetics of azo dyes sorption onto low-cost sorbents. *Desalin Water Treat*. 2015; 55:2675-2679. DOI: 10.1080/19443994.2014.958276.
- [7] Saljoughi E, Mohammadi T. Cellulose acetate (CA)/polyvinylpyrrolidone (PVP) blend asymmetric membranes: Preparation, morphology and performance. *Desalination*. 2009;249:850-854. DOI: 10.1016/j.desal.2008.12.066.
- [8] Arthanareeswaran G, Thanikaivelan P, Srinivasn K, Mohan D, Rajendran M. Synthesis, characterization and thermal studies on cellulose acetate membranes with additives. *Eur Polym J*. 2004;40:2153-2159. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2004.04.024.
- [9] Mohammadi T, Saljoughi E. Effect of production conditions on morphology and permeability of asymmetric cellulose acetate membranes. *Desalination*. 2009;243:1-7. DOI: 10.1016/j.desal.2008.04.010.
- [10] Saljoughi E, Amirilargani M, Mohammadi T. Effect of PEG additive and coagulation bath temperature on the morphology, permeability and thermal/chemical stability of asymmetric CA membranes. *Desalination*. 2010;262:72-78. DOI: 10.1016/j.desal.2010.05.046.

- [11] Saljoughi E, Sadrzadeh M, Mohammadi T. Effect of preparation variables on morphology and pure water permeation flux through asymmetric cellulose acetate membranes. *J Membrane Sci.* 2009;326:627-634. DOI: 10.1016/j.memsci.2008.10.044.
- [12] Korus I. Galvanic Wastewater Treatment by Means of Anionic Polymer Enhanced Ultrafiltration. *Ecol Chem Eng S.* 2012; 19:19-27. DOI: 10.2478/v10216-011-0002-2.
- [13] Bianco A, Kostarelos K, Prazio M. Applications of carbon nanotubes in drug delivery. *Curr Opin Chem Biol.* 2005;9:674-679. DOI: 10.1016/j.cbpa.2005.10.005.
- [14] Liu Z, Chen K, Davis C, Sherlock S, Cao O, Chen X, et al. Drug delivery with carbon nanotubes for in vivo cancer treatment. *Cancer Res.* 2008;68:6652-6660. DOI: 10.1158/0008-5472.CAN-08-1468.
- [15] Tiana F, Cuia D, Schwarzb H, Estrada GG, Kobayashic H. Cytotoxicity of single-wall carbon nanotubes on human fibroblasts. *Toxicol Vitro.* 2006;20:1202-1212. DOI: 10.1016/j.tiv.2006.03.008.
- [16] Sayesa MCh, Liang F, Hudson LJ, Mendez J, Guob W, Beach MJ, et al. Functionalization density dependence of single-walled carbon nanotubes cytotoxicity in vitro. *Toxicol Lett.* 2006;161:135-142. DOI: 10.1016/j.toxlet.2005.08.011.
- [17] Kuźniar T, Ropek D, Lemek T. Impact of multi-walled carbon nanotubes on viability and pathogenicity of entomopathogenic nematodes. *Ecol Chem Eng A.* 2011;18:757-762. [www.tchie.uni.opole.pl/ece_a/A_18_7/ECE_A_18\(7\).pdf](http://www.tchie.uni.opole.pl/ece_a/A_18_7/ECE_A_18(7).pdf).
- [18] Choudhary V, Gupta A. Polymer/carbon nanotube nanocomposites. *Carbon Nanotubes - Polymer Nanocomposites.* 2011. DOI: 10.5772/18423.

EFFECT OF CARBON NANOTUBES ADDITION ON THE HYDRODYNAMICS OF POLYMER MEMBRANES

Faculty of Process and Environmental Engineering, Lodz University of Technology

Abstract: Water purification of noxious compounds can take place by a variety of methods, including adsorption (ion exchange), chemical disinfection, sedimentation or membrane techniques. Most of these processes are ineffective and requires large energy inputs, which generates additional costs, so it is therefore necessary to improve the existing water treatment methods. This paper presents a modification of ultrafiltration polymeric membranes (CA) using carbon nanotubes. Due to CNTs properties, it is possible to improve the permeability of the membrane with respect to the macromolecular compounds, such as pesticides, dyes, and increasing the permeate flux. In this study membrane were prepared according to with the previously developed procedure and enriched with different amounts of carbon nanotubes. The membranes were prepared by phase inversion, then hydrodynamics was examined by ultrafiltration process.

Keywords: carbon nanotubes, hydrodynamics, polymer membranes, phase inversion, ultrafiltration

Edyta BURDZIK-NIEMIEC¹ i Mariusz DUDZIAK¹

BADANIA PORÓWNAWCZE ROZKŁADU WYBRANYCH ESTROGENÓW I KSENOESTROGENÓW W PROCESIE FOTOKATALIZY

COMPARATIVE STUDIES ON DECOMPOSITION OF SELECTED ESTROGENS AND XENOESTROGENS BY PHOTOCATALYSIS PROCESSES

Abstrakt: W pracy podjęto badania nad oceną efektywności rozkładu trzech różnych związków należących do grupy substancji zakłócających procesy hormonalne (*Endocrine Disrupters Compounds* EDCs), tj. 17 β -estradiolu (E2), 17 α -etynyloestradiolu (EE2) oraz bisfenolu A (BPA) w procesie fotokatalizy (UV/TiO₂). Przedmiotem badań były modelowe odpływy z oczyszczalni ścieków bytowych, zawierające substancje nieorganiczne i opcjonalnie organiczne, do których dodawano badanych mikrozanieczyszczeń w stężeniu 500 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Uzyskane wyniki badań porównano pod kątem skuteczności rozkładu wybranych związków dla wody zdejonizowanej. Wykazano, że na skuteczność procesu fotokatalizy istotny wpływ ma zarówno rodzaj matrycy środowiskowej, jak i właściwości fizykochemicznych usuwanych związków. Najwyższe stopnie rozkładu uzyskano podczas oczyszczania odpływu modelowego zawierającego wyłącznie substancje nieorganiczne. Rozkład bisfenolu A oraz 17 α -etynyloestradiolu przekraczał wówczas 90% (po 60-minutowym czasie naświetlania), a 17 β -estradiol został rozłożony całkowicie. Zaobserwowane zjawisko można wytłumaczyć obecnością w ściekach modelowych chemicznych substancji nieorganicznych umożliwiających przebieg tzw. fotokatalizy sensybilizowanej. W przypadku odpływu modelowego zawierającego zarówno substancje organiczne, jak i nieorganiczne tego zjawiska nie obserwowano, a efektywność rozkładu mikrozanieczyszczeń była mniejsza. Powyższe obserwacje potwierdzają również uzyskane wyniki rozkładu związków dla wody zdejonizowanej.

Słowa kluczowe: fotokataliza, rozkład mikrozanieczyszczeń, bisfenol A, 17 β -estradiol, 17 α -etynyloestradiol

Wprowadzenie

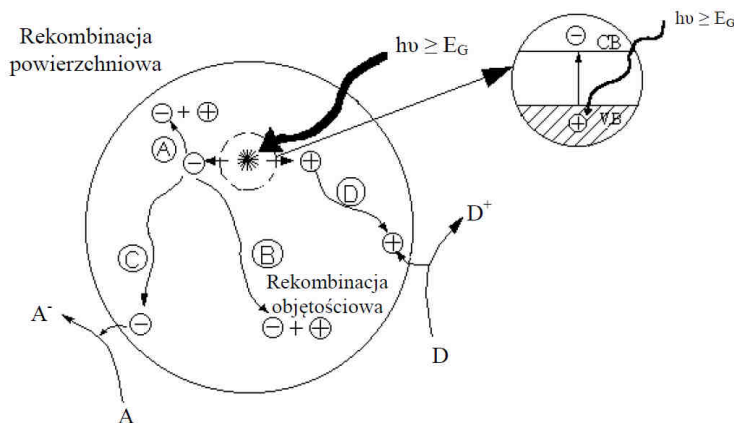
Wzrost świadomości społecznej odnośnie do nasilenia problemu występowania zanieczyszczeń w wodach powierzchniowych i tym samym wzrost zagrożeń bezpośrednio związanych z tym zjawiskiem wpłynął na znaczące zwiększenie zainteresowania nowymi rozwiązaniami technologicznymi mającymi na celu skuteczne oczyszczanie i ochronę zasobów wodnych Ziemi. Jednocześnie zwraca się uwagę, aby wykorzystywane technologie były stosunkowo wydajne, tanie i spełniały szereg zasad zielonej chemii. Przykładem takiego rozwiązania jest fotokataliza heterogeniczna realizowana z wykorzystaniem ditlenku tytanu jako katalizatora tego procesu (UV/TiO₂). Wymieniony proces fotochemiczny jest zaliczany do procesów zaawansowanego utleniania (*Advanced Oxidation Processes* AOPs), w wyniku którego zanieczyszczenia organiczne zawarte w oczyszczanej wodzie ulegają rozkładowi do związków o prostszej budowie, a w efekcie zazwyczaj ma miejsce ich całkowita mineralizacja do CO₂ i H₂O [1-5].

W procesie fotokatalizy w wyniku naświetlania katalizatora o właściwościach półprzewodnika (w tym przypadku TiO₂) promieniowaniem o energii co najmniej równej

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: edyta.burdzik-niemiec@polsl.pl, mariusz.dudziak@polsl.pl

* Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'15, Jarnołtówek, 14-16.10.2015

energii „przejścia” półprzewodnika (*band gap energy* E_G), zaabsorbowany foton ($h\nu$) powoduje przeniesienia elektronu (e^-) z pasma walencyjnego (*valence band* VB) do pasma przewodnictwa (*conduction band* CB) z wytworzeniem luki elektronowej (h^+), która stanowi nieobsadzony poziom energetyczny. Powstała w ten sposób luka elektronowa zachowuje się jak dodatni nośnik ładunku elektrycznego [6-8]. Proces fotowzbudzenia półprzewodnika został schematycznie przedstawiony na rysunku 1 [9, 10].



Rys. 1. Schemat fotowzbudzenia TiO_2 : A - rekombinacja powierzchniowa ładunków, B - rekombinacja objętościowa ładunków, C - redukcja akceptora, D - utlenianie donora [9]

Fig. 1. TiO_2 photo excitation scheme: A - surface recombination freight, B - recombination volume of cargo, C - reduction of acceptor, D - oxidation of donor [9]

Występujące elektrony na powierzchni półprzewodnika przyczyniają się do redukcji grupy akceptorowej (etap C), a dodatnio naładowana dziura elektronowa h^+ jest odpowiedzialna za proces utleniania grupy donorowej (etap D). W ten sposób wygenerowane nośniki ładunków (e^-h^+) mogą ulegać również rekombinacji. W cząsteczce półprzewodnika można wyróżnić dwa rodzaje rekombinacji: objętościową (etap B) oraz powierzchniową (etap A). Sam proces rekombinacji współzawodniczy z transferem ładunków do związków, które zostały zaabsorbowane na powierzchni półprzewodnika [9-11]. Należy tutaj zaznaczyć, że jeżeli proces fotokatalitycznego rozkładu zanieczyszczeń organicznych zachodzi w roztworze wodnym, to dodatkowo towarzyszą mu inne reakcje chemiczne, które odgrywają znaczącą rolę w samym procesie fotokatalizy. Dzieje się tak, ponieważ wytworzone luki elektronowe reagują z cząsteczkami wody, generując rodniki hydroksylowe o bardzo wysokim potencjale redox (+2,76 V) [12].

Aktualnie, proces fotokatalizy realizowany w konfiguracji UV i TiO_2 jest bardzo często wykorzystywany w celu usuwania trudno biodegradowalnych mikrozanieczyszczeń, dla których konwencjonalne metody oczyszczania wód i ścieków nie są do końca skuteczne. Według prac wielu autorów [13-18] zastosowanie procesu fotokatalizy z wykorzystaniem TiO_2 umożliwia usunięcie mikrozanieczyszczeń na poziomie od ok. 70 do ok. 98%. Dla przykładu, z badań Coleman i in. [16] wynika, że stężenie 17 β -estradiolu (naturalnego estrogeny) w procesie fotokatalizy prowadzonym przy użyciu unieruchomionego TiO_2 na

stopie Ti-6Al-4V (obciążenie katalizatora na poziomie $1,5 \text{ mg/cm}^2$) po 3,5-godzinnym czasie naświetlania obniżyło się o około 98%. Natomiast, jak donoszą Cardoso da Silva i in. [17], w przypadku bisfenolu A (ksenoestrogenu) zastosowanie procesu UV/TiO₂ (dawka TiO₂ 120 mg/dm^3) umożliwiło usunięcie badanego związku na poziomie 77% po 2-godzinnym czasie naświetlania. Wyniki tych eksperymentów wskazują, że efektywność procesu fotokatalizy z wykorzystaniem TiO₂ zależy zarówno od czasu naświetlania, jak i od właściwości usuwanego związku.

Na podstawie powyższych informacji w niniejszej pracy podjęto badania nad oceną efektywności rozkładu trzech różnych związków należących do grupy substancji zakłócających procesy hormonalne organizmów żywych (*Endocrine Disrupters Compounds* EDCs), tj. 17β-estradiolu (E2), 17α-etinyloestradiolu (EE2) oraz bisfenolu A (BPA) z modelowego odpływu z oczyszczalni ścieków komunalnych w procesie UV/TiO₂. Badane związki różniły się przede wszystkim pochodzeniem oraz rozpuszczalnością w roztworze wodnym. Przedmiotem badań były modelowe odpływy z oczyszczalni ścieków bytowych zawierające substancje nieorganiczne i opcjonalnie organiczne, do których dodawano badanych mikrozanieczyszczeń w stężeniu $500 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$. Uzyskane wyniki porównano pod kątem skuteczności rozkładu wybranych związków dla wody zdejonizowanej.

Materiały i metodyka badań

Wzorce badanych związków (17β-estradiol, 17α-etinyloestradiol i bisfenol A) pochodziły z firmy Sigma-Aldrich (Poznań, Polska). Jako katalizator zastosowano komercyjny ditlenek tytanu firmy Degussa oznaczony symbolem P25. Dawka ditlenku tytanu wynosiła $100 \text{ mg TiO}_2/\text{dm}^3$. W badaniach wykorzystano metanol o czystości > 99,8% i acetonitryl o czystości > 99,5% firmy Avantor (Gliwice, Polska). Do ekstrakcji do fazy stałej SPE stosowano kolumnienki Supelclean™ ENVI-18 o objętości 6 cm^3 (1,0 g) firmy Supelco (Poznań, Polska) i komorę ciśnieniową SPE tej samej firmy.

Oczyszczaniu w procesie fotokatalizy poddano roztwory sporządzone na bazie wody zdejonizowanej, odpływ modelowy zawierający substancje organiczne i nieorganiczne oraz odpływ modelowy zawierający wyłącznie substancje nieorganiczne z dodatkiem wzorców badanych związków w stałym stężeniu $500 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$. Charakterystyka fizykochemiczna badanych roztworów została przedstawiona w tabeli 1.

Charakterystyka fizyczno-chemiczna badanych roztworów zawierających EDCs

Tabela 1

The physical and chemical characteristics of the investigated solutions including EDCs

Table 1

Oczyszczany roztwór	pH*	Przewodność właściwa [μS/cm]	Absorbancja (UV ₂₅₄) [1/cm]
Woda zdejonizowana	7,0	5,180	0,000
Odpływ modelowy zawierający substancje nieorganiczne		0,522	0,005
Odpływ modelowy zawierający substancje organiczne i nieorganiczne		0,793	0,055

* korygowano roztworem kwasu solnego HCl o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$ lub roztworem wodorotlenku sodowego NaOH $0,1 \text{ mol/dm}^3$

Odpływ modelowy zawierający substancje organiczne i nieorganiczne sporządzono na bazie bulionu suchego odżywczego, peptonu kazeinowego, NH_4Cl , NaCl , $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, K_2HPO_4 oraz KH_2PO_4 . Z kolei drugi z badanych odpływów został sporządzony bez dodatku substancji organicznych. 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 fotokatalizy prowadzono w temperaturze 20°C w reaktorze porcjowym firmy Heraeus (Warszawa, Polska) o objętości ok. 600 cm³ ze średniociśnieniową lampą zanurzeniową o mocy 150 W. Fotokatalizę prowadzono w sposób ciągły przez 60 minut.

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). Złóże kolumnienki 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.

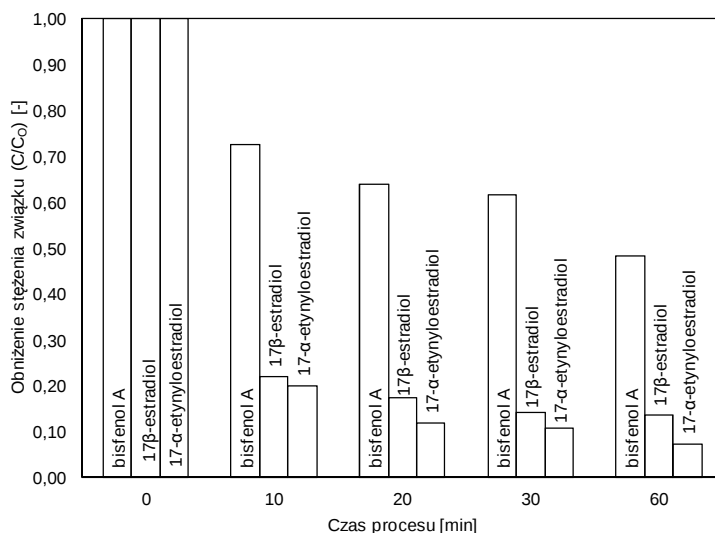
Do analizy jakościowej ekstraktu wykorzystano system analityczny HPLC firmy Varian (detektor UV, długość fali 235 nm). Rozdział chromatograficzny przeprowadzono na kolumnie Microsorb 100 C18 o długości 25 cm, średnicy 4,6 mm oraz uziarnieniu 5 µm. Jako fazę ruchomą stosowano acetonitryl firmy POCH.

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

Wyniki i dyskusja

Na rysunku 2 przedstawiono zależność pomiędzy czasem naświetlania a obniżeniem stężenia badanych EDCs w procesie fotokatalizy dla roztworu wody zdejonizowanej.

Określono, że wraz z narastającym czasem naświetlania stężenie 17β-estradiolu, 17α-etynyloestradiolu oraz bisfenolu A obniżało się. Największe obniżenie stężenia w przypadku badanych związków zaobserwowano w początkowym czasie naświetlania, tj. do 10 minut. Po tym czasie stopień rozkładu 17α-etynyloestradiolu wynosił ok. 80%, a 17β-estradiolu 78%, natomiast bisfenolu A tylko ok. 30%. Po 60 minutach trwania procesu stężenie bisfenolu A obniżyło się poniżej 50%, podczas gdy dla dwóch pozostałych związków wartości stopnia ich rozkładu przekroczyły 93%. Zaobserwowane różnice w efektywności rozkładu badanych mikrozanieczyszczeń mogą być związane z ich właściwościami fizykochemicznymi. Dla przykładu, rozpuszczalność w wodzie bisfenolu A wynosi 120 mg/dm³, a 17β-estradiolu 3,90 mg/dm³ [19, 20]. Badane związki różnią się także pod względem wartości $\log K_{ow}$, prężności par, jak również współczynnika Henry'ego.



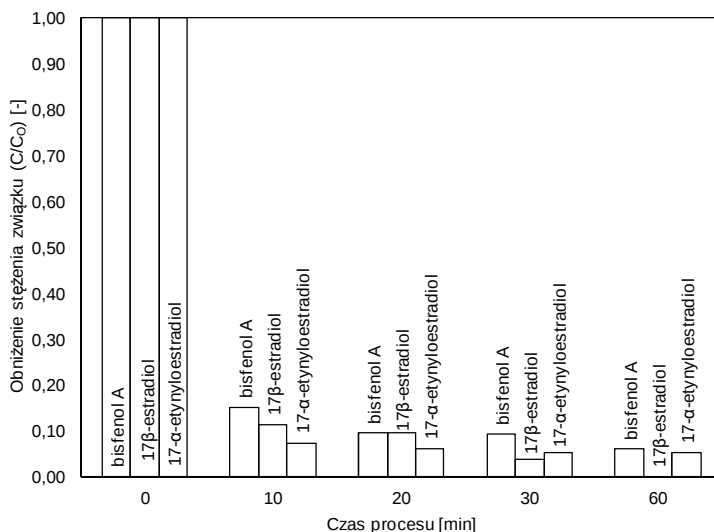
Rys. 2. Wpływ czasu naświetlania na obniżenie stężenia badanych EDCs w procesie UV/TiO₂ dla wody zdejonizowanej

Fig. 2. The influence of radiation time on the decrease of EDCs concentration in UV/TiO₂ process of the deionized water

W kolejnej części badań oczyszczaniu poddano modelowy odpływ ścieków sporządzony na bazie wody zdejonizowanej, zawierający wyłącznie substancje nieorganiczne (rys. 3). Zaobserwowano, że stopień rozkładu wszystkich badanych związków zwiększył się w porównaniu do wyników otrzymanych dla procesu UV/TiO₂ prowadzonego dla wody zdejonizowanej (rys. 2). Po 10 minutach naświetlania stopień rozkładu 17β-estradiolu, 17α-etynyloestradiolu i bisfenolu A wynosił odpowiednio ponad 90, 88 i 85%. Największą różnicę w skuteczności rozkładu związku w porównaniu do wcześniejszego etapu badań uzyskano dla bisfenolu A (ponad 2,5 razy większy stopień rozkładu). Następnie, pomimo dalszego naświetlania roztworu stężenie 17β-estradiolu oraz bisfenolu A utrzymywało się na zbliżonym poziomie. Natomiast po 60 minutach trwania procesu nastąpił całkowity rozkład 17β-estradiolu.

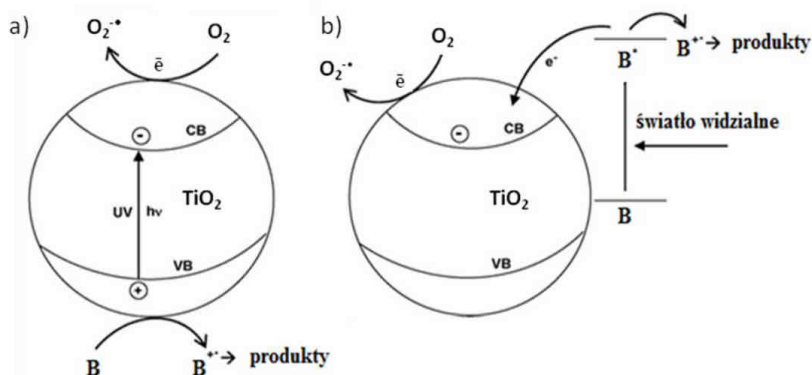
Obserwowany wyższy stopień rozkładu badanych EDCs dla modelowego odpływu ścieków zawierającego substancje nieorganiczne w porównaniu do wody zdejonizowanej prawdopodobnie wynikał z faktu, że w ściekach modelowych były obecne substancje chemiczne umożliwiające przebieg tzw. fotokatalizy sensybilizowanej. W wyniku działania promieniowania widzialnego następuje wzbudzenie cząsteczki nieorganicznej substancji chemicznej zaadsorbowanej na powierzchni półprzewodnika. W dalszej kolejności następuje przeniesienie elektronu z substancji chemicznej do pasma przewodnictwa katalizatora z jednoczesnym utworzeniem kationorodnika B⁺. Powstały kationorodnik może ulegać dalszym reakcjom, w wyniku których będzie następowała pełna mineralizacja zanieczyszczeń obecnych w oczyszczanym roztworze. Substancja wywołująca to zjawisko

określana jest mianem sensybilizatora [21, 22]. Na rysunku 4 przedstawiono różnice w procesie fotokatalitycznego utleniania przebiegającego bez (a) i z fotosensybilizacją (b).



Rys. 3. Wpływ czasu naświetlania na obniżenie stężenia EDCs w procesie UV/TiO₂ modelowego odpływu ścieków zawierającego substancje nieorganiczne

Fig. 3. The influence of the radiation time on EDCs decomposition in UV/TiO₂ process ozonation of the of simulated effluent containing inorganic substances

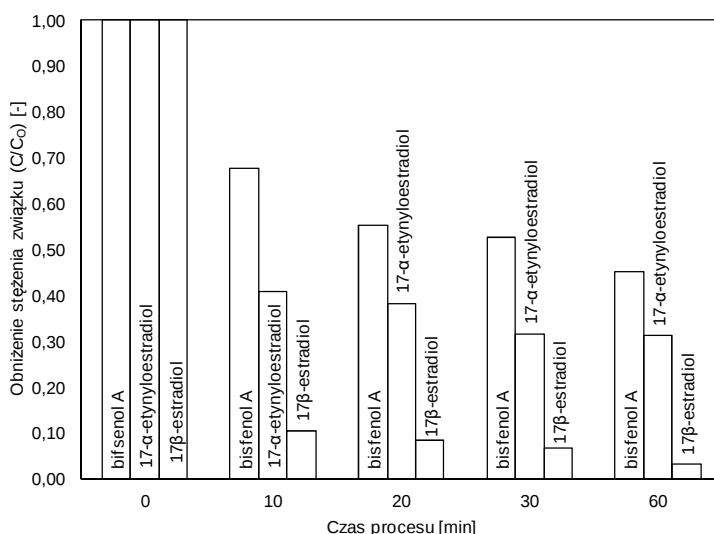


Rys. 4. Mechanizm katalitycznego fotoutleniania bez (a) i z (b) fotosensybilizacją

Fig. 4. The mechanism of the catalytic photooxidation (a) without and (b) with photosensitising

W ostatnim etapie badań porównano skuteczność rozkładu badanych EDCs w procesie fotokatalizy, przeprowadzonym dla modelowego odpływu ścieków, zawierającego zarówno substancje organiczne, jak i nieorganiczne (rys. 5). Wykazano,

że obniżenie stężenia związków dla tego roztworu było mniejsze niż w przypadku roztworu modelowego zawierającego wyłącznie substancje nieorganiczne oraz większe niż dla roztworu wody zdejonizowanej. Po 10 minutach naświetlania stopień rozkładu 17 β -estradiolu, 17 α -etynyloestradiolu i bisfenolu A wynosił odpowiednio 88, 60 i 34%. Dalsze naświetlanie nie miało już znacznego wpływu na rozkład mikrozanieczyszczeń. Potwierdza to wcześniejsze obserwacje związane ze zjawiskiem fotosensybilizacji. Otrzymane wyniki badań dowodzą także, że substancje organiczne mogą hamować proces fotokatalizy. Należy jednak zaznaczyć, że efektywność samego procesu fotokatalizy zależy od wielu czynników, takich jak na przykład odczyn i skład fizykochemiczny roztworu, stężenie usuwanej substancji czy też właściwości samego reagenta [23].



Rys. 5. Wpływ czasu naświetlania na obniżenie stężenia EDCs w procesie UV/TiO₂ modelowego odpływu ścieków zawierającego substancje organiczne i nieorganiczne

Fig. 5. The influence of the radiation time on EDCs decomposition in UV/TiO₂ process of the of simulated effluent containing organic and inorganic substances

Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań dotyczących eliminacji wybranych związków należących do grupy EDCs wykazano, że na skuteczność procesu UV/TiO₂ istotny wpływ ma zarówno rodzaj matrycy środowiskowej, jak i właściwości fizykochemiczne usuwanego związku. W ramach pracy udokumentowano również zjawisko fotosensybilizacji.

Literatura

- [1] Bart AJ. Science. 1980;207:139-144. DOI: 10.1126/science.207.4427.139.
- [2] Braslavsky SE, Segalla A. Pure Appl Chem. 2002;1:641-648. DOI: 10.1039/B202031A.
- [3] Mills A, Le Hunte S. J Photochem Photobiol. 1997;108:1-35. DOI: 10.1016/S1010-6030(97)00118-4.

- [4] Fatta-Kassinos D, Vasquez MI, Kümmerer K. *Chemosphere*. 2011;85:693-709. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2011.06.082.
- [5] Marugán J, Bru D, Pablos C, Catalá M. *J Hazard Mater*. 2012;213-214:117-122; DOI: 10.1016/j.jhazmat.2012.01.075.
- [6] Konstantinou IK, Albanis TA. *Appl Catal*. 2004;B49:1-14. DOI 10.1007/698_5_054.
- [7] Fujishima A, Hashimoto K, Watanabe T, TiO_2 Photocatalysis: Fundamentals and Applications. Tokyo: BKC Inc; 1999.
- [8] Dimitrakopoulou D, Rethemiotaki I, Frontitis Z, Xekoukoulotakis NP, Venieri D, Mantzavinos D. *J Environ Manage*. 2012;98:168-174. DOI: 10.1016/j.jenvman.2012.01.010.
- [9] Carp O, Huisman CL, Reller A. *Prog Solid State Chem*. 2004;32:33-177. DOI: 10.1016/j.progsolidstchem.2004.08.001.
- [10] Linsebigler AL, Lu G, Yates J. *Chem Rev*. 1995;95:735-758. DOI: 10.1021/cr00035a013.
- [11] Hoffmann MR, Martin ST, Choi W, Bahnemann DW. *Chem Rev*. 1995;95:69-96. DOI: 10.1021/cr00033a004.
- [12] Nasuhoglu D, Rodayan A, Berk D, Yargeau V. *Chem Eng J*. 2012;189-190:41-48. DOI: 10.1016/j.cej.2012.02.016.
- [13] Kaniou S, Pitarakis K, Barlagianni I, Poullos I. *Chemosphere* 2005;60:372-380. DOI:10.1016/j.cej.2010.04.020.
- [14] Chatzitakis A, Berberidou C, Paspaltsis I, Kyriakou G, Sklaviadis T, Poullos I. *Water Res*. 2008;42:386-394. DOI: 10.1016/j.watres.2011.03.030.
- [15] Sakkas VA, Calza P, Medana C, Villioti AE, Baiocchi C, Pelizzetti E, et al. *Environ Res*. 2007;77:135-144. DOI: 10.1155/2012/514856.
- [16] Coleman HM, Eggins BR, Byrne JA, Palmer FL. *Appl Catal B*. 2000;24:1-5. DOI: 10.1016/S0926-3373(99)00091-0.
- [17] Cardoso da Silva JC, Reis TJA, de Cássia RJ, Afonso F, Sérgio F, Augusti R. *Rapid Commun Mass Spectrom*. 2014;28:987-994. DOI: 10.1002/rcm.6863.
- [18] Kondrakova AO, Ignateva AN, Frimme FH, Bräsec S, Horna H, Revelsky AI. *Appl Catal B*. 2014;160-161:106-114. DOI: 10.1016/j.apcatb.2013.07.013.
- [19] Zhang Z, Feng Y, Liu Y, Sun Q, Gao P, Ren N. *J Hazard Mater*. 2010;181:1127-1133. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.05.132.
- [20] De Voogt P, Van Hattum B. *Pure Appl Chem*. 2003;75:1933-1948.
- [21] Cowan AJ, Barnett CJ, Pendlebury SR, Barosso M, Sivula K, Gratzel M, et al. *J Am Chem Soc*. 2011;133:10134-10140. DOI: 10.1021/ja200800t.
- [22] Rajeshwar K., Osugi ME, Chanmanee W, Chenthamarakshan CR, Zanon MV, Kajitichyanukul P, et al. *J Photochem Photobiol C*. 2008;9:171-192. DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2008.09.001.
- [23] Gottschalk C, Libra JA, Saupe A. *Ozonation of Water and Wastewater. A Practical Guide to Understanding Ozone and its Application*. New York: Wiley-VCH; 2000.

COMPARATIVE STUDIES ON ELIMINATION OF SELECTED ESTROGENS AND XENOESTROGENS BY PHOTOCATALYSIS PROCESSES

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

Abstract: This study addressed the degradation efficiency of three different compounds belonging to the group of endocrine disrupting compounds (EDCs), namely 17 β -estradiol (E2), 17 α -ethinyl estradiol (EE2), and bisphenol A (BPA) in the photocatalysis process (UV/TiO₂). The subject of the study was a synthetic municipal waste water treatment plant effluent containing inorganic and optionally organic substances and to which the investigated micropollutants were added at a concentration of 500 mg/dm³. The obtained results were compared in terms of the degradation of the selected compounds in deionized water. It was found that the efficiency of the photocatalysis depends significantly both on the environmental matrix and physico-chemical properties of the compounds present in the treated waste water. The highest degradation efficiency was observed for the synthetic effluent that contained only inorganic substances. The degradation of bisphenol A and 17 α -ethinyl estradiol exceeded 90% (after 60-minute irradiation) and 17 β -estradiol was decomposed completely. The observed phenomenon can be attributed to the process termed as sensitized photocatalysis, which was enabled by inorganic substances present in the synthetic waste water. This phenomenon was not observed for the synthetic effluent that contained both inorganic and organic substances, and moreover the degradation efficiency of the micropollutants was lower. These observations were also confirmed by the results regarding the decomposition of the compounds in deionized water.

Keywords: photocatalysis, micropollutants decomposition, bisphenol A, 17 β -estradiol, 17 α -ethinyl estradiol

Zuzanna CHŁAD¹, Klaudiusz GRÜBEL¹, Stanisław WACŁAWEK²
i Lucyna PRZYWARA¹

WPŁYW NADSIARCZANU I MONONADSIARCZANU NA WŁASNOŚCI FIZYKOCHEMICZNE OSADU CZYNNEGO

IMPACT OF PERSULFATE AND MONOPERSULFATE ON PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF THE 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 sposoby dezintegracji osadów. W podjętych badaniach starano się określić wpływ chemicznej dezintegracji przy pomocy termicznie aktywowanego nadsiarczanu sodu (PDS) i mononadsiarczanu potasu (MPS) na wybrane własności sedymentacyjne i fizykochemiczne osadu ściekowego. W badaniach użyto dawek reagentów PDS i MPS: 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 i 1% objętościowych, które aktywowano termicznie w temperaturze 60 i 80°C przez 30 minut. Wpływ analizowanych substancji na osad czynny starano się wykazać na podstawie zmian wybranych parametrów, takich jak: mętność, uwolniona/rozpuszczona materia organiczna (wyrażone jako rChZT), indeks objętościowy osadu (I.O.O.) i indeks gęstości osadu (I.G.O.). Pod wpływem działania PDS i MPS mętność cieczy nadosadowej zmalała odpowiednio o 90 i 85%. Wraz ze wzrostem dawki reagentów zaobserwowano wzrost wartości rChZT, będącego wskaźnikiem uwolnionej w trakcie dezintegracji materii organicznej. Wartość rChZT w cieczy nadosadowej przy zastosowaniu PDS i MPS wzrosła odpowiednio o 41 i 77%. Zaobserwowano również zmniejszenie indeksu objętościowego osadu (I.O.O.) przy zastosowaniu temperatury aktywowania substancji dezintegrujących równej 80°C oraz dawce tych substancji równej 1%. W przypadku MPS wartość indeksu objętościowego zmniejszyła się z 37,80 do 16,29 cm³/g po 30 minutach sedymentacji. Natomiast dla PDS nastąpił spadek wartości z 39,49 do 24,66 cm³/g w tym samym czasie.

Słowa kluczowe: mononadsiarczan potasu (MPS), nadsiarczan sodu (PDS), chemiczna dezintegracja, rozpuszczone chemiczne zapotrzebowanie tlenu (rChZT), indeks objętościowy osadu (I.O.O.)

Wstęp

Obecnie budowane i pracujące oczyszczalnie ścieków wykorzystują wysokoefektywne metody biologicznego oczyszczania ścieków, w których często usuwanie związków biogennych jest wspomagane dodatkowo przez metody chemiczne. Powoduje to gromadzenie się bardzo dużych ilości osadów ściekowych [1, 2]. Dotychczas nie wymyślono jeszcze bezosadowej technologii oczyszczania ścieków, która pozwoliłaby na usunięcie osadów ze środowiska. Ilość osadów ściekowych wzrasta ze skutecznością oczyszczania ścieków oraz uzależniona jest od zaawansowania stosowanej metody oczyszczania [3].

Kondycjonowanie osadów pozwala na usunięcie z nich wody podczas procesów odwadniania i zagęszczania, których celem jest zmniejszenie objętości osadów ściekowych [4]. Do procesów kondycjonowania można zaliczyć metody dezintegracji, które polegają na wprowadzeniu do osadów ściekowych energii niszczącej ich strukturę, a także zabijającej

¹ Wydział Inżynierii Materiałowej, 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: chludzuzanna@gmail.com, kgrubel@ath.bielsko.pl, l.przywara@ath.bielsko.pl

² Instytut Nanomateriałów, Zaawansowanych Technologii i Innowacji, Politechnika w Libercu, ul. Studentską 1402/2, 461 17 Liberec 1, Republika Czeska, tel. +420 485 353 006, email: stanislav.waclawek@tul.cz

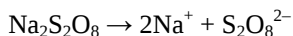
* Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'15, Jarnołtówek, 14-16.10.2015

mikroorganizmy [5]. Korzyściami wynikającymi z dezintegracji osadu jest zmniejszenie ilości osadów oraz wzrost ilości pozyskiwanego biogazu [6, 7].

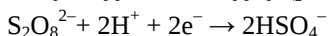
Jedną z możliwości dezintegracji osadów jest zastosowanie metod chemicznych wykorzystujących do tego celu wybrane odczynniki chemiczne. Większość badań nad zastosowaniem tego rodzaju dezintegracji osadu, szczególnie dla stosowanych małych dawek odczynników alkalinizujących/acidyfikujących, wykazała pozytywny wpływ 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 [8-11].

Do odczynników chemicznych, które dają korzystne efekty przy zastosowaniu w technologii osadu czynnego, zalicza się mononadsiarczan potasu (MPS, nazwa handlowa Oxone, $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$) lub nadsiarczan sodu (PDS, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$). Nową koncepcją jest wykorzystanie tych substancji i ich aktywacja podwyższoną temperaturą w celu uwolnienia silnego utleniacza. Prowadzone badania [12] potwierdziły możliwość zastosowania i wykorzystania tej metody do skutecznej dezintegracji osadu czynnego.

PDS jest solą dysocjującą w fazie ciekłej do sodu i anionów nadsiarczanowych, które są mocnym i stabilnym utleniaczem [12]:



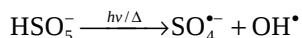
Anion nadsiarczanu jest jednym z najsilniejszych środków utleniających, który może znaleźć zastosowanie w procesach kondycjonowania osadów oraz szeroko pojętych procesów remediacji. Potencjał oksydacyjno-redukcyjny (potencjał redoks) dla reakcji:



wynosi 2,01 V i jest wyższy niż dla nadtlenu wodoru (1,8 V), ale niższy niż dla ozonu (2,2 V). 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 ($\text{OH}^\bullet$): $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{czynn timer} \rightarrow \text{SO}_4^{\bullet -} + (\text{SO}_4^{\bullet -} \text{ lub } \text{SO}_4^{2-})$ [12]. Rodnik siarczanowy jest jednym z najsilniejszych utleniaczy o potencjale redoks, który szacuje się na 2,6 V, podobny do rodnika hydroksylowego (2,7 V) [12].

Podobnie MPS jest dobrym źródłem silnego utleniacza mononadsiarczanu (HSO_5^-), który może być później rozłożony do rodników hydroksylowych i siarczanowych. Możliwość tworzenia rodników siarczanowych przyczynia się do zastosowania tej substancji w wielu gałęziach przemysłu, gdzie może być wprowadzony do usuwania zanieczyszczeń i remediacji środowiska. MPS jako źródło rodników siarczanowych może być również stosowany w procesie dezintegracji osadu ściekowego. Wolne rodniki siarczanowe powodują proces utleniania i mogą być wykorzystywane do jednoczesnego usuwania zanieczyszczeń organicznych oraz związków amoniaku wypłukiwanych ze składowisk odpadów. Ponadto mają wysoką sprawność usuwania halogenowych (związków organicznych) zanieczyszczeń. Szybkie niszczenie zanieczyszczeń organicznych przez $\text{SO}_4^{\bullet -}$ zyskało duże zainteresowanie wśród praktyków jako potencjalne metody in-situ w remediacji zanieczyszczeń. W stosunku do $\text{OH}^\bullet$ rodniki $\text{SO}_4^{\bullet -}$ wykazują większy potencjał redukcyjny przy obojętnym pH, są bardziej selektywne do utleniania zanieczyszczeń poprzez transfer elektronu [12].

Huie i in. [13] udowodnili, że jednym z głównych mechanizmów zwiększenia reaktywności nadsiarczanu jest aktywacja termiczna, co powoduje tworzenie rodników siarczanowych ($\text{SO}_4^{\bullet-}$). Również Wang i Chu [14] dowiedli, że mononadsiarczan można łatwo przekształcić do wysoce reaktywnych rodników przez rozerwanie wiązań O-O mononadsiarczanu HSO_5^- podczas termolizy lub fotolizy:



Dlatego też celem prowadzonych badań było określenie wpływu chemicznej dezintegracji przy pomocy termicznie aktywowanego nadsiarczanu sodu i mononadsiarczanu potasu na wybrane własności sedymentacyjne i fizykochemiczne osadu ściekowego.

Materiał i metodyka

Materiałem badawczym był osad czynny nadmierny recykulowany o stężeniu suchej masy - średnio - $10,58 \text{ g/dm}^3$, pochodzący z oczyszczalni ścieków zlokalizowanej na terenie województwa śląskiego, stosującej zintegrowany system biologicznego usuwania związków organicznych, fosforu i azotu (EBNR) ze ścieków. Usuwanie związków biogenych ze ścieków zachodzi z wykorzystaniem sektorów beztlenowych, anoksydacyjnych i tlenowych. Oczyszczalnia została zaprojektowana dla przepływu ścieków $120\,000 \text{ m}^3/\text{d}$. Natężenie dopływu ścieków do tej oczyszczalni wynosi około $90\,000 \text{ m}^3/\text{d}$, czas zatrzymania ścieków jest ok. 14-dniowy, a stężenie substancji zawieszonych w bioreaktorze znajduje się w przedziale $4,32\text{-}4,64 \text{ g/dm}^3$.

Chemiczna dezintegracja

Podczas badań laboratoryjnych przeprowadzonych na materiale badawczym zostały wykorzystane silne utleniacze: nadsiarczan sodu (PDS) i mononadsiarczan potasowy (MPS) do dezintegracji osadu ściekowego. W tym celu powyższe substancje zostały użyte w dawkach: 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1% wagowych w stosunku do suchej masy osadu i aktywowane w temperaturach 60 i 80°C w czasie 30 minut. Dla każdej dawki odczynnika zostało przeprowadzonych pięć serii badawczych w określonych temperaturach.

Analiza chemiczna

W analizowanych próbkach osadu czynnego, zarówno w kontrolnych, jak i tych poddanych procesowi dezintegracji, oznaczano mętność, chemiczne zapotrzebowanie tlenu (rChZT) zgodnie z metodyką Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater [15]. Do oznaczeń został wykorzystany spektrofotometr Dr Lange XION500.

Opadanie osadów obserwowano w cylindrach o pojemności $V = 1000 \text{ cm}^3$ i powierzchni przekroju wynoszącej $F = 26,4 \text{ cm}^2$. W próbkach osadu, na podstawie Tchobanoglousa i in. [16], wykonano obliczenia:

- **Indeksu gęstości osadu** na podstawie wzoru:

$$I.G.O. = \frac{m}{V \cdot 10} \quad [\text{g/cm}^3] \quad (1)$$

gdzie: m - masa zawiesin ogólnych w próbce [g/dm^3], V - objętość osadu odczytana po 30 minutach sedymentacji próbki o objętości 1000 cm^3 [cm^3/dm^3].

- **Indeksu objętości osadu**, nazywanego również indeksem Mohlmana, na podstawie wzoru:

$$I.O.O. = \frac{1}{I.G.O.} [\text{g/cm}^3] \quad (2)$$

Wyniki i dyskusja

Wpływ PDS i MPS na barwę oraz mętność cieczy nadosadowej

Pierwszymi badanymi wskaźnikami wyrażającymi wpływ dawek PDS i MPS na osad czynny były barwa i mętność cieczy nadosadowej. Przeprowadzone badania wykazały, że PDS i MPS niezależnie od dawki wpływają na obniżenie wartości mętności i barwy cieczy nadosadowej. Z przeprowadzonych analiz wynika, że najniższe wartości barwy i mętności osiągnięto przy dawce 1% PDS aktywowanym temperaturą 60°C (tab. 1). Barwa w tym przypadku wyniosła 9,94 ABS (dla długości fali 436 nm), przy czym próba kontrolna (0% PDS) miała barwę równą 14,14 ABS.

Tabela 1

Zmiana barwy oraz mętności cieczy nadosadowej w wyniku dozowania PDS i jego aktywacji

Table 1

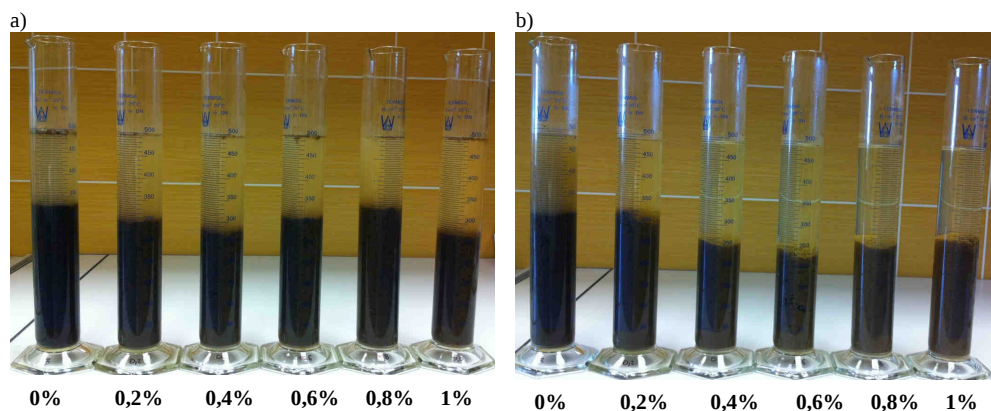
Changes of colour and turbidity of supernatant after addition of PDS and activation by temperature

Dawka [%]	Barwa [ABS] przy długości fali 436 nm		Mętność [FAU]	
	$60^\circ\text{C} + \text{PDS}$	$80^\circ\text{C} + \text{PDS}$	$60^\circ\text{C} + \text{PDS}$	$80^\circ\text{C} + \text{PDS}$
0	$14,14 \pm 0,78$	$17,12 \pm 0,74$	272 ± 15	323 ± 15
0,2	$12,31 \pm 0,56$	$6,24 \pm 0,26$	$213,4 \pm 9,2$	$77,7 \pm 3,9$
0,4	$11,06 \pm 0,44$	$3,87 \pm 0,12$	$183,2 \pm 8,9$	$33,2 \pm 1,3$
0,6	$9,96 \pm 0,34$	$3,23 \pm 0,11$	$162,7 \pm 8,7$	$17,52 \pm 0,65$
0,8	$10,07 \pm 0,38$	$3,06 \pm 0,09$	$168,6 \pm 8,0$	$18,15 \pm 0,69$
1,0	$9,94 \pm 0,36$	$2,84 \pm 0,09$	$161,8 \pm 8,1$	$16,87 \pm 0,58$
Próbka kontrolna (rzeczywista)	$12,52 \pm 0,49$		224 ± 11	

Mętność dla dawki 1% PDS w temperaturze 60°C wyniosła średnio 161,8 FAU, co stanowiło redukcję o 40,1% w stosunku do próby kontrolnej (mętność 271,52 FAU). Zatem zwiększenie dawki nadsiarczanu, a także temperatury spowodowało obniżenie mętności fazy ciekłej osadu i zmianę barwy z jasnożółtej na bezbarwną w obu analizowanych temperaturach aktywacji (rys. 1 i 2). Najprawdopodobniej przyczyną tego było silne oddziaływanie utleniające (rodniki), co wpłynęło na substancje koloidalne oraz zawieszone w cieczy nadosadowej.

Przy aktywacji PDS w wyższej temperaturze (80°C) można było również odnotować bardziej wyraźny wpływ na zmianę barwy i strukturę osadu. Rozmiary kłaczków różniły się w poszczególnych próbach osadu, co wynikało ze zwiększania dawki PDS. Na podstawie tego można wnioskować, iż PDS niszczy błony komórkowe mikroorganizmów budujących

kłaczki oraz same kłaczki, przez co uwalnia wodę związaną, co wpływa na efekt odwadniania i zagęszczania osadu.



Rys. 1. Przebieg sedymentacji osadu czynnego w zależności od dawki PDS i temperatury aktywacji: a) 60°C, b) 80°C

Fig. 1. Sedimentation properties of activated sludge disintegrated by different dose of PDS for analysed activation temperature: a) 60°C, b) 80°C

Dozowanie MPS do osadu czynnego i następnie jego aktywacja spowodowały zmianę barwy i mętności fazy ciekłej osadu. Z przeprowadzonych badań wynika, że najniższe wartości barwy osiąga się przy dawce 0,8% MPS w temperaturze aktywacji 60°C, a najniższe wartości mętności osiąga się przy dawce 1,0% MPS aktywowanym w temperaturze 80°C (tab. 2). Barwa w temperaturze aktywacji 60°C wyniosła 2,72 ABS, a przy temperaturze 80°C 2,61 ABS. Natomiast mętność dla dawki 1% MPS i dwóch analizowanych temperatur aktywacji wyniosła odpowiednio 67,9 i 29,3 FAU. Stanowiło to znaczące obniżenie zarówno barwy, jak i mętności w porównaniu z cieczą nadosadową osadu dezintegrowanego termicznie.

Tabela 2

Zmiana barwy oraz mętności cieczy nadosadowej w wyniku dozowania MPS i jego aktywacji

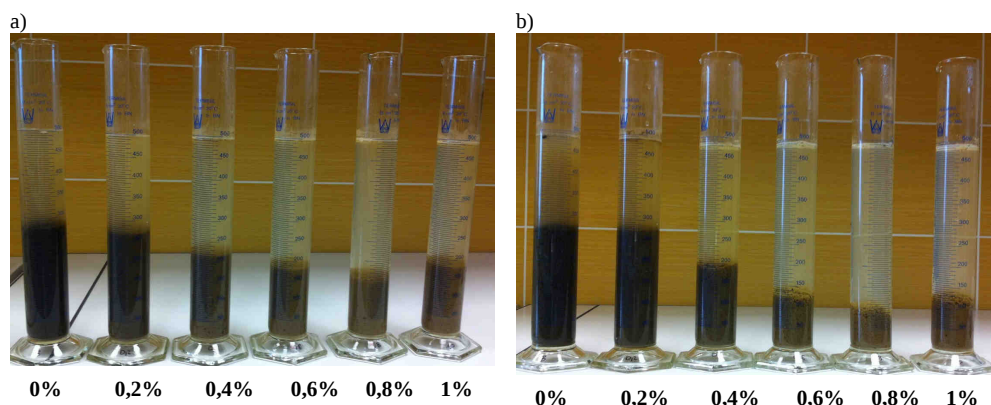
Table 2

Changes of colour and turbidity of supernatant after addition of MPS and activation by temperature

Dawka [%]	Barwa [ABS] przy długości fali 436 nm		Mętność [FAU]	
	60°C + MPS	80°C + MPS	60°C + MPS	80°C + MPS
0	16,21 ± 0,72	14,91 ± 0,62	397 ± 20	443 ± 20
0,2	15,12 ± 0,71	12,92 ± 0,58	382 ± 20	334 ± 17
0,4	4,46 ± 0,15	3,46 ± 0,08	81,5 ± 3,8	71,2 ± 3,3
0,6	4,14 ± 0,13	3,38 ± 0,07	70,1 ± 3,2	50,3 ± 2,4
0,8	2,72 ± 0,08	2,61 ± 0,06	70,9 ± 2,8	36,8 ± 1,6
1,0	4,28 ± 0,11	3,92 ± 0,07	67,9 ± 2,6	29,3 ± 1,3
Próbka kontrolna (rzeczywista)	12,52 ± 0,49		224 ± 11	

Efekty zastosowania dawki 0,8% mononadsiarczanu w obu temperaturach aktywacji są widoczne na rysunku 2. Podobnie jak w przypadku zastosowania PDS również przy doprowadzeniu do osadu czynnego MPS oraz jego aktywowaniu odnotowano zmianę struktury i barwy osadu nadmiernego. Barwa zmieniła się z brązowoczarnej na jasnobrązową.

Na podstawie rysunków 1 i 2 można zauważyć, że zastosowanie MPS i jego aktywacja już przy temperaturze 60°C dała porównywalne efekty do wyników uzyskanych dla PDS aktywowanego w wyższej temperaturze. Można zatem wnioskować, iż MPS jest bardziej reaktywny w odniesieniu do osadu czynnego i bardziej uzasadniony ekonomicznie do stosowania.



Rys. 2. Przebieg sedymentacji osadu czynnego w zależności od dawki MPS i temperatury aktywacji: a) 60°C, b) 80°C

Fig. 2. Sedimentation properties of activated sludge disintegrated by different dose of MPS for analysed activation temperature: a) 60°C, b) 80°C

Wpływ nadsiarczanu i mononadsiarczanu na uwalnianie substancji organicznych (jako rChZT) do cieczy osadowej

Zgodnie z Czaczyk i Myszką [17] oraz Sesay i in. [18] białka i sacharydy obecne w osadach ściekowych są źródłem od 70 do 80% zewnątrzkomórkowego organicznego węgla. Przewaga białek w polimerach zewnątrzkomórkowych (Extracellular Polymeric Substances - EPS) znajdujących się w osadach ściekowych może być wynikiem dużych ilości zewnątrzkomórkowych enzymów w kłaczkach [19]. Podczas dezintegracji osadu zostają uwolnione EPS oraz substancje komórkowe do cieczy nadosadowej, co prowadzi do wzrostu substancji organicznej - co można wyrazić za pomocą rChZT (tab. 3). Chemiczna i termiczna obróbka wstępna (używana osobno lub w połączeniu) osadów ściekowych powoduje zniszczenie struktury kłaczkowej osadu oraz rozpad mikroorganizmów. W efekcie uzyskuje się wzrost wartości rChZT w fazie ciekłej.

Doprowadzenie PDS i MPS do osadu czynnego spowodowało zmianę - wzrost - wartości rChZT z 94,21 mg/dm³ do 205 i 215 mg/dm³ przy dawce 1%, co świadczy

o znikomym wpływie tych związków stosowanych samodzielnie. Z kolei trzydziestominutowa termiczna dezintegracja kłaczków osadu czynnego spowodowała wzrost rChZT w cieczy nadosadowej z wartości 94,2 mg/dm³ do 664 i 879 mg/dm³ odpowiednio dla temperatury 60 i 80°C. Jak wykazały badania, termiczna aktywacja PDS i MPS spowodowała ich przekształcenie do silnych utleniaczy. Jak podają Sun i in. [20] powstają w ten sposób wolne rodniki hydroksylowe i siarczany. Analizując tabelę 3, można odnotować, iż następuje dalszy wzrost rozpuszczonego ChZT w wyniku aktywacji PDS i MPS. Yang i in. [21] doszli do podobnych wniosków, używając MPS i PDS w celu rozkładu barwnika azowego kwasu pomarańczowego 7. Stwierdzili oni, że MPS potrzebuje wyższej energii aktywacji niż PDS, a ponadto wykazali, iż MPS w odniesieniu do analizowanego barwnika nie jest reaktywny w temperaturze poniżej 70°C.

Tabela 3

Zmiana rChZT w cieczy nadosadowej w wyniku dozowania MPS i PDS i ich aktywacji

Table 3

Changes of SCOD of supernatant after dosage of MPS and PDS and activation by temperature

Dawka [%]	rChZT - chemiczne zapotrzebowanie na tlen; ilość materii organicznej rozpuszczonej w cieczy nadosadowej [mg O ₂ /dm ³]			
	60°C + MPS	80°C + MPS	60°C + PDS	80°C + PDS
0	664 ± 31	879 ± 41	664 ± 30	879 ± 40
0,2	1379 ± 78	1827 ± 92	1253 ± 55	1600 ± 74
0,4	1563 ± 81	1820 ± 91	1314 ± 57	1734 ± 84
0,6	1671 ± 89	2006 ± 99	1361 ± 59	1854 ± 89
0,8	1732 ± 88	2209 ± 103	1418 ± 62	1919 ± 93
1,0	1805 ± 91	2122 ± 102	1447 ± 61	1977 ± 93
Próbka kontrolna (rzeczywista)	94,2 ± 4,8			

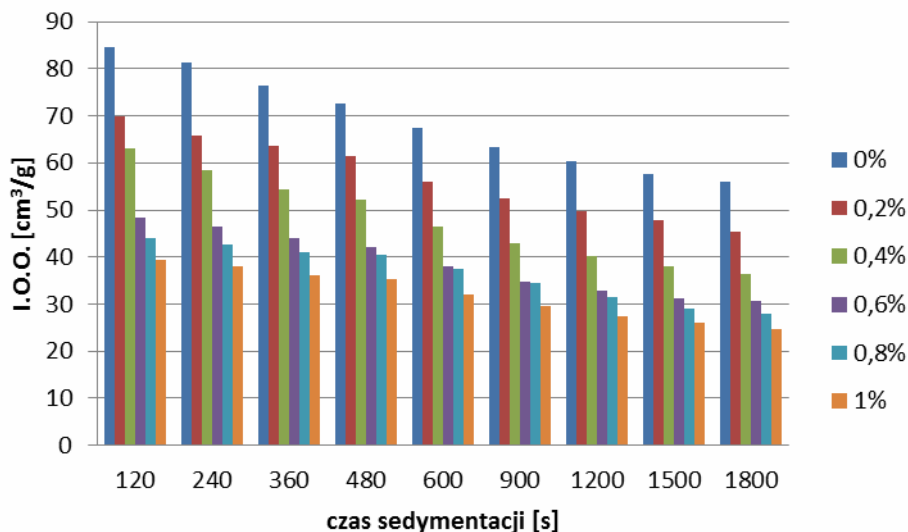
Powodem wyboru w badaniach temperatury aktywacji 60 i 80°C było określenie zmian w reaktywności MPS i PDS w tych zakresach temperatur [12, 22]. Jak wykazano w badaniach, zarówno dla MPS, jak i dla PDS (najwyższych dawek) uzyskuje się uwolnienie materii organicznej i wzrost wartości rChZT odpowiednio do 1805,3 i 1446,6 mg O₂/dm³ dla temperatury 60°C i do 2121 i 1977 mg O₂/dm³ dla temperatury 80°C.

Wyniki wpływu nadsiarczanu i mononadsiarczanu oraz innych temperatur aktywacji na uwalnianie substancji organicznych (określonych przy pomocy rozpuszczonego ChZT - rChZT) zostały również przedstawione we wcześniejszych publikacjach [12, 22].

Wpływ nadsiarczanu i mononadsiarczanu na indeks objętości osadu czynnego

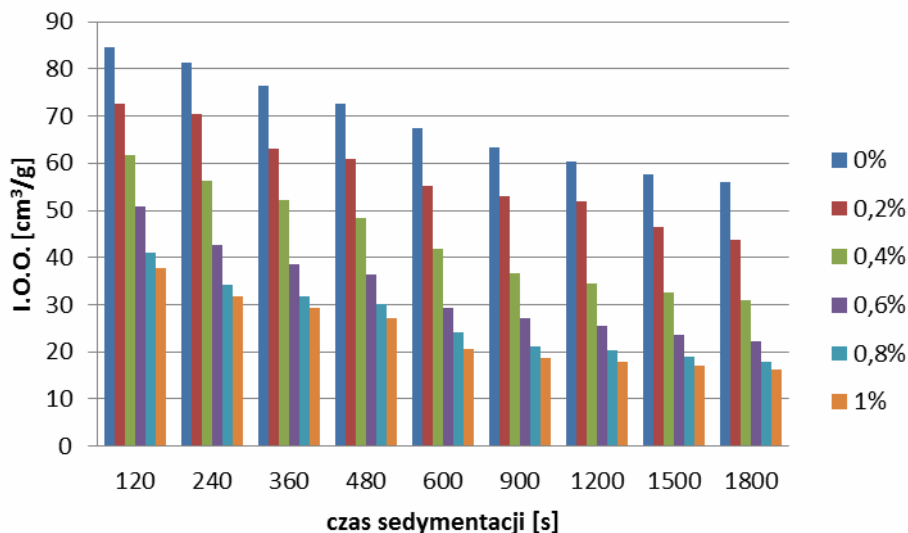
We wcześniejszych publikacjach [12, 22] przedstawione zostały wyniki badań dotyczące zmiany indeksu objętościowego osadu czynnego (I.O.O.) po zastosowaniu dezintegracji chemicznej przy pomocy PDS i MPS aktywowanych w temperaturach 50, 60, 70 i 90°C.

Ze względu na zamieszczenie wyników wpływu aktywowanego PDS i MPS w temperaturze 60 i 90°C we wcześniejszych publikacjach [12, 22] zaprezentowano tylko wyniki badań dotyczące wpływu tych substancji aktywowanych temperaturze 80°C na zmianę I.O.O.



Rys. 3. Zmienność indeksu objętościowego osadu (I.O.O.) wraz z upływem czasu sedimentacji dla poszczególnych dawek nadsiarczanu (PDS) aktywowanego w temperaturze 80°C

Fig. 3. Changes of sludge volume index (SVI) in time of sedimentation for different dose of PDS and temperature 80°C of activation



Rys. 4. Zmienność indeksu objętościowego osadu (I.O.O.) wraz z upływem czasu sedimentacji dla poszczególnych dawek mononadsiarczanu (MPS) aktywowanego w temperaturze 80°C

Fig. 4. Changes of sludge volume index (SVI) in time of sedimentation for different dose of MPS and temperature 80°C of activation

Po przeprowadzeniu procesu dezintegracji osadów przy pomocy analizowanych substancji chemicznych obserwowano ich silny wpływ na właściwości sedymentacyjne badanego osadu. Zmienność wartości I.O.O. w zależności od zastosowanej dawki PDS i MPS w temperaturze 80°C przedstawiono na rysunkach 3 i 4.

Najniższe wartości indeksu I.O.O. odnotowano przy największej dawce (równej 1%) zarówno dla PDS, jak i MPS aktywowanych w temperaturze 80°C. W przypadku PDS wartość indeksu objętościowego osadu zmniejszyła się z 39 do 25 cm³/g po 30 minutach sedymentacji (rys. 3). Natomiast dla zastosowania MPS wartość I.O.O. zmalała z 38 do 16 cm³/g w tym samym czasie (rys. 4). Równocześnie dla próby kontrolnej indeks zmienił się z wartości 87 do 56 cm³/g po 30 minutach sedymentacji osadu. Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, iż mononadsiarczan działa skuteczniej na zmniejszenie indeksu objętościowego osadu aniżeli nadsiarczan.

Wnioski

1. Badania dotyczące wpływu substancji chemicznych, takich jak: PDS i MPS, aktywowanych w temperaturze 60 i 80°C wykazały, że ich działanie wpływa korzystnie na własności sedymentacyjne i zagęszczanie się osadu czynnego.
2. Dodatkowo spośród wszystkich dawek użytych w badaniach: 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 i 1% dla obu substancji najlepsze efekty sedymentacji osadu czynnego uzyskano przy dawce 1% wagowy.
3. Po dodaniu reagentów do osadu wartość rChZT wzrosła dla najwyższej dawki utleniaczy odpowiednio do 1805,3 i 1446,6 mg O₂/dm³ dla temperatury 60°C aktywacji i do 2121,5 i 1977,0 mg O₂/dm³ dla temperatury 80°C aktywacji.
4. Jak wykazano w badaniach, zarówno dla MPS, jak i dla PDS (najwyższych dawek) uzyskuje się uwolnienie materii organicznej i wzrost wartości rChZT
5. Z przeprowadzonych badań wynika, że najwyższa redukcja wartości barwy osiągnięta została dla dawki 0,8% MPS i temperatury aktywacji 60°C, a najwyższa redukcja mętności nastąpiła przy dawce 1,0% MPS aktywowanym w temperaturze 80°C.
6. Pod wpływem substancji MPS przy dawce 1% oraz temperaturze 80°C zaobserwowano zmniejszenie indeksu objętościowego osadu (I.O.O.) z wartości 38 do 16 cm³/g po 30 minutach sedymentacji. Natomiast dla substancji PDS w tych samych warunkach obserwuje się zmniejszenie I.O.O. z wartości 39 do 25 cm³/g w tym samym czasie.
7. Podsumowując i porównując wpływ obu substancji, można stwierdzić, iż mononadsiarczan działa skuteczniej na własności sedymentacyjne i zagęszczanie kłaczków osadu czynnego niż nadsiarczan.

Literatura

- [1] Boruszko D. Przeróbka i unieszkodliwianie osadów ściekowych. Ćwiczenia laboratoryjne. Białystok: Wyd Dydaktyczne Wyd Budow Inż Środ; 2001.
- [2] Gajkowska-Stefańska L, Guberski S, Gutowski W, Mamak Z, Szperliński Z. Laboratoryjne badania wody ścieków i osadów ściekowych. Część II. Warszawa: Ofic Wyd Politechniki Warszawskiej; 2007.
- [3] Miksch K, Sikora J. Biotechnologia ścieków. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 2010.
- [4] Kamizela T, Ciborowski M. Przegląd Komun. 2013;8:40-42.
- [5] Zielewicz E. Gaz Woda Techn Sanit. 2014;4:138-143.
- [6] Grübel K, Suschka J. Environ Sci Pollut Res Int. 2015;22:7258-70. DOI: 10.1007/s11356-014-3705-y.

- [7] Zielewicz E. Możliwości oceny efektów procesu dezintegracji. W: Zaawansowane technologie biologicznego oczyszczania ścieków komunalnych. Konferencja naukowo-techniczna. Piaseczno: Wyd Seidel-Przywecki Sp. z o.o.; 2010:109-122. <https://koha.tu.koszalin.pl/cgi-bin/koha/opac-detail.pl?biblionumber=58861>.
- [8] Lin JG, Chang CN, Chang SC. *Bioresour Technol.* 1997;62:85-90. DOI: 10.1016/S0960-8524(97)00121-1.
- [9] Lin Y, Wang D, Wu S, Wang Ch. *J Hazard Mater.* 2009;170:366-373. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.04.086.
- [10] 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.
- [11] López Torres M, Espinosa Lloréns MC. *Waste Manage.* 2008;28:2229-2234. DOI: 10.1016/j.wasman.2007.10.006.
- [12] Wacławek S, Grübel K, Chład Z, Dudziak M, Černík M. *Chem Pap.* 2015;69:1473-1480. DOI: 10.1515/chempap-2015-0169.
- [13] 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.
- [14] Wang YR, Chu W. *Appl Catal B.* 2012;123-124:151-161. DOI: 10.1016/j.apcatb.2012.04.031.
- [15] Eaton AD, Clesceri LS, Greenberg AE, Franson MAH. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 21st edition. Washington: American Public Health Association; 2005.
- [16] Tchobanoglous G, Burton FL, Stensel HD. *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*. 4th edition. New York: Mc Graw Hill; 2003.
- [17] Czarczyk K, Myszk K. *Pol J Environ Stud.* 2007;16:799-806. <http://www.pjoes.com/pdf/16.6/799-806.pdf>.
- [18] Sesay ML, Özcengiz G, Sanin D. *Water Res.* 2006;40:1359-1366. DOI:10.1016/j.watres.2006.01.045.
- [19] Frölund B, Gribe T, Nielsen PH. *Appl Microb Biotechnol.* 1995;43:755-761. <http://link.springer.com/article/10.1007%2FBF00164784#page-1>.
- [20] Sun DD, Liang HM, Ma C. *Adv Mat Res.* 2012;518-523:3358-3362. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.518-523.3358.
- [21] Yang S, Wang P, Yang X, Shan L, Zhang W, Shao X, et al. *J Hazard Mater.* 2010;179:552-558. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.03.039.
- [22] Wacławek S, Grübel K, Chład Z, Dudziak M, Černík M. *Water Environ Res.* 2016;88:152-157. DOI: 10.2175/106143016X14504669767139.

IMPACT OF PERSULFATE AND MONOPERSULFATE ON PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF THE ACTIVATED SLUDGE

¹ Institute of Environmental Protection and Engineering, University of Bielsko-Biala, Bielsko-Biala, Poland

² Centre for Nanomaterials, Advanced Technologies and Innovation, Technical University of Liberec, Liberec Czech Republic

Abstract: Due to the increasing amount of sewage sludge requiring management new methods which allow improving sludge conditioning are being sought incessantly. Such methods include different types of sludge disintegration processes. In the present study an attempt was made to determine the influence of thermally activated persulfate (PDS) and monopersulfate (MPS) on the sedimentation and physico-chemical properties of the waste activated sludge (WAS). In this study 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1% doses of PDS and MPS were used, and they were activated at the temperature of 60 and 80°C for 30 minutes. The impact of the analyzed substances on WAS was investigated on basis of changes of the selected parameters such as: turbidity, soluble chemical oxygen demand (rCOD), sludge volume index (SVI). Addition of PDS and MPS to the WAS caused decrease of turbidity of supernatant by 90 and 85%, respectively. When the doses of the reactants increased there was also an increase in the SCOD value, being an indicator of the organic matter released during the disintegration. The SCOD value in the supernatant increased with using PDS and MPS by 41 and 77%, respectively. There was also observed decrease of sludge volume index (SVI) after addition of temperature activated (80°C) PDS and MPS. For highest dose of MPS, SVI decrease from 37.80 to 16.29 cm³/g after 30 min sedimentation. In contrast, for the PDS there was a decrease from 39.49 to 24.66 cm³/g at the same time.

Keywords: peroxymonosulfate (MPS), peroxydisulfate (PDS), chemical disintegration, turbidity, soluble chemical oxygen demand (SCOD), sludge volume index (SVI), gravity volume index (GVI), waste activated sludge (WAS)

Dorian CZARNIECKI¹ i Daniel SŁYŚ¹

MOŻLIWOŚCI ODZYSKU CIEPŁA ODPADOWEGO ZE ŚCIEKÓW W GOSPODARSTWACH ROLNO-HODOWLANYCH

THE POSSIBILITIES OF WASTE HEAT RECOVERY FROM SEWAGE IN LIVESTOCK FARMS

Abstrakt: Rolnictwo jest jednym z sektorów gospodarki, w których pompa ciepła ma coraz szersze zastosowanie. Dzieje się to zwłaszcza w sytuacjach, gdy może być ona wykorzystana w układzie alternatywnym zarówno do celów grzewczych, jak i chłodniczych, a także gdy istnieje możliwość wykorzystania ciepła odpadowego. Hodowla trzody chlewnej jest jedną z najistotniejszych gałęzi produkcji rolniczej w Polsce od niepamiętnych czasów. W rozwoju nowoczesnych technologii chowu zwierząt niezbędna staje się potrzeba poszukiwania nowych rozwiązań, których zastosowanie przyczyni się do racjonalizacji wykorzystania energii, a dzięki temu również do ochrony powietrza atmosferycznego. Odpowiedzią na taki trend jest odzysk energii odpadowej ze ścieków. Celem niniejszego artykułu jest przedstawienie możliwych rozwiązań oraz przybliżenie korzyści, jakie można osiągnąć poprzez zastosowanie instalacji umożliwiającej odzysk ciepła ze ścieków do zaopatrzenia gospodarstwa rolno-hodowlanego w ciepłą wodę użytkową. Przeanalizowano możliwe rozwiązania powyższych instalacji.

Słowa kluczowe: odzysk ciepła odpadowego, pompa ciepła, gnojowica

Wprowadzenie

W Polsce i na świecie od początku XX wieku można zaobserwować wyraźny rozwój cywilizacji i związany z nim wzrost liczby ludności, skutkujący dużym zapotrzebowaniem na żywność, w tym produkty pochodzenia zwierzęcego. Konsumpcyjny tryb życia prowadzony przez mieszkańców krajów rozwiniętych oraz rozwijających się sprawia, że rolnictwo oraz hodowla zwierząt stały się istotnymi gałęziami gospodarek.

Współczesne rolnictwo stoi więc przed wieloma trudnymi wyzwaniami [1]. Z jednej strony istnieje pilna potrzeba opracowywania nowoczesnych rozwiązań technologicznych, które gwarantowałyby ciągłą produkcję żywności, możliwie taniej i o wysokich parametrach jakościowych, z drugiej zaś - ograniczania środowiskowych kosztów jej wytwarzania. Obecnie nie ulega najmniejszej wątpliwości, że rolnictwo, tak jak każda działalność produkcyjna, stanowi realne zagrożenie środowiska, a ograniczenie tego zagrożenia jest jednym z priorytetów współczesnej gospodarki żywnościowej [2].

Zważywszy na obecny etap rozwoju gospodarczego kraju oraz w wyniku realnie pojawiających się zagrożeń środowiskowych, w tym związanych z emisją różnego rodzaju zanieczyszczeń gazowych [3-5], działania na rzecz ochrony środowiska terenów wiejskich powinny stanowić jedną z podstawowych form inicjowania koniecznych zmian w infrastrukturze wiejskiej, często wyzwalając przy tym dodatkowy potencjał gospodarczy i aktywność lokalnej społeczności. Mając to na względzie, należy dać pierwszeństwo wszystkim proekologicznym systemom oszczędzającym energię i obniżającym koszty jej

¹ Katedra Infrastruktury i Ekorozwoju, Wydział Budownictwa, Inżynierii Środowiska i Architektury, Politechnika Rzeszowska im. Ignacego Łukasiewicza, al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów, tel. 17 86 512 409, 17 86 51 784, email: doriancz@prz.edu.pl, daniels@prz.edu.pl

* Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'15, Jarnołtówek, 14-16.10.2015

wytwarzania lub umożliwiającym jej pozyskanie w sposób tani z nowych źródeł, nawet w sytuacji, gdy obecnie koszty te wydają się nieco wyższe [6].

Obowiązek poprawy efektywności energetycznej, rozwoju wykorzystania odnawialnych źródeł energii i, co się z tym wiąże, ograniczenia oddziaływania energetyki na środowisko, wynika również z przyjętej polityki energetyczno-klimatycznej Polski. Na obecny kształt tej polityki główny wpływ ma dorobek prawny Unii Europejskiej. Najistotniejsze regulacje prawne stanowią: Dyrektywa 2009/28/WE w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych [7] oraz Dyrektywa 2009/29/WE zmieniająca dyrektywę 2003/87/WE w celu usprawnienia i rozszerzenia wspólnotowego systemu handlu uprawnieniami do emisji gazów cieplarnianych [8], wchodzące w skład pakietu klimatyczno-energetycznego. Z kolei konieczność podejmowania działań na rzecz efektywności energetycznej reguluje Dyrektywa 2012/27/UE w sprawie efektywności energetycznej [9]. Dotyczy to działalności państwa, samorządów terytorialnych, przedsiębiorstw, gospodarstw domowych oraz gospodarstw rolno-hodowlanych tradycyjnie zaniebawianych [10].

Idea zrównoważonego rozwoju kładzie nacisk na poszukiwanie nowych rozwiązań systemów zaopatrzenia w ciepło, takich jak: rozwój niskoemisyjnych technologii wytwarzania energii - zwłaszcza ze źródeł odpadowych oraz poprawa sprawności wytwarzania energii [11]. Odpowiedzią na taki trend jest wykorzystanie niskotemperaturowej energii odpadowej z gnojowicy przy użyciu pompy ciepła.

Gnojowica jako dolne źródło ciepła

Rosnące ceny paliw oraz świadomość odpowiedzialności za środowisko naturalne sprzyjają coraz większemu zainteresowaniu wykorzystaniem odpadowych źródeł energii [12, 13]. Do odzysku tej energii może być wykorzystywana wysokosprawna pompa ciepła.

Gnojowica jest produktem odpadowym o konsystencji płynnej, powstającym podczas bezściółkowego chowu zwierząt, będącym mieszaniną odchodów zwierzęcych zarówno stałych, jak i ciekłych w naturalnej proporcji z dodatkiem wody technologicznej zużytej na jej splukiwanie oraz pochodzącej z przecieków z urządzeń do pojenia zwierząt [14, 15]. Z uwagi na bogaty skład stała się cennym nawozem naturalnym [16, 17]. Gnojowica jest również niezwykle pożądanym dolnym źródłem ciepła dla pomp ciepła z uwagi na to, że cały czas jej temperatura jest wyższa niż temperatura otoczenia. Dzięki temu możliwe jest uzyskanie wysokich efektywności sezonowych. Odzysk ciepła z gnojowicy przez pompę ciepła, czyli jej schładzanie, przynosi szereg wymiernych korzyści ze względów ekonomicznych, jak również środowiskowych i nie wpływa negatywnie na stan zwierząt. W schłodzonej gnojowicy wolniej przebiegają procesy gnilne i tworzenie się gazów, takich jak: metan, ditlenek węgla, siarkowodór czy amoniak. Nie bez znaczenia pozostaje również fakt, że działająca instalacja nie emituje żadnych zanieczyszczeń, praktycznie nie wymaga dozoru i charakteryzuje się stabilną pracą przez cały rok, co znacznie wpływa na poprawę komfortu pracy rolnika.

Straty ciepła w chlewni można podzielić na trzy główne kategorie: straty wentylacji, straty przez ściany, okna i dach, a także energię cieplną usuwaną wraz z gnojowicą. Ten ostatni rodzaj stanowi połowę strat energii cieplnej z tego typu obiektów. Głównym składnikiem gnojowicy jest w 90-92% woda o temperaturze bliskiej 20°C. Oszczędności

wynikające z zastosowania tego typu rozwiązania wynikają z faktu, że z jednego metra kwadratowego kanału gnojowicy można odzyskać 30 W energii cieplnej. Oznacza to, że przy 500 m² kanału gnojowicy odzyskuje się 15 kW energii, co przy zastosowaniu pompy ciepła daje co najmniej 20 kW. Jest to wystarczająca ilość energii potrzebna do ogrzania budynku mieszkalnego hodowcy [18].

Warianty instalacji do odzysku ciepła odpadowego ze ścieków w gospodarstwach rolno-hodowlanych

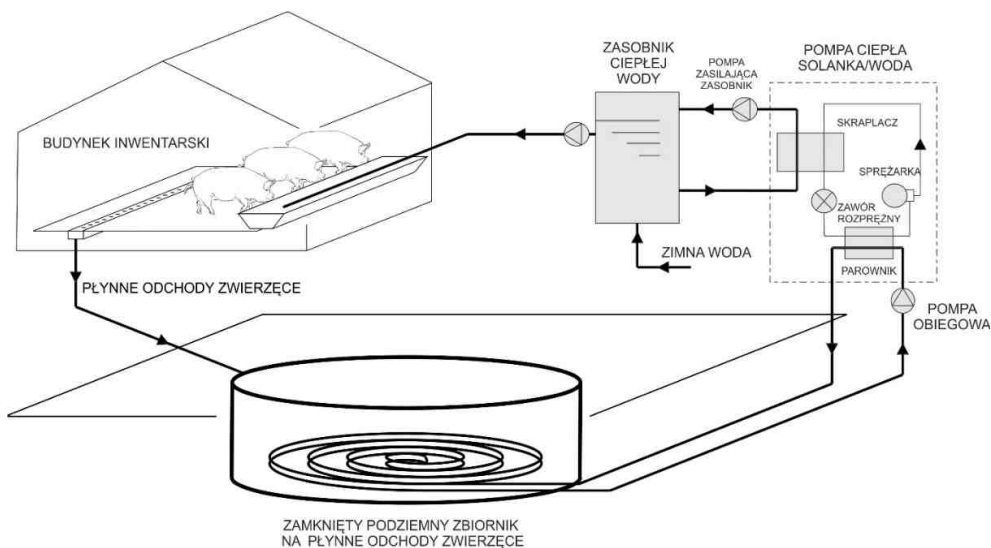
Rolnictwo charakteryzuje się dużym zapotrzebowaniem na niskotemperaturowe źródła energii w różnych technologiach produkcji rolniczej oraz gospodarstwach domowych, a mianowicie [13]:

- podgrzewanie wody użytkowej do celów technologicznych w technologiach produkcji żywności, do celów sanitarnych w gospodarstwach domowych,
- podgrzewanie wody użytkowej do nawadniania i deszczowania roślin produkowanych pod osłonami (szklarnie czy tunele foliowe),
- podgrzewanie wody użytkowej w budynkach inwentarskich do pojenia oraz przygotowywania paszy dla zwierząt,
- podgrzewania powietrza w urządzeniach suszarniczych oraz przechowalniach warzyw (obsuszania warzyw po zbiorze) i owoców.

Obecnie procesy te realizowane są przeważnie przy użyciu konwencjonalnych źródeł energii w podgrzewaczach elektrycznych, kotłach gazowych lub na paliwo stałe. Do tego celu może być również wykorzystywana instalacja z pompą ciepła. Ze względu na znaczne nakłady inwestycyjne należy dokładnie przeanalizować zyski i straty związane z jej wykorzystaniem.

Poniżej przedstawiono przykłady instalacji do odzysku energii odpadowej ze ścieków przy użyciu pompy ciepła w gospodarstwach rolno-hodowlanych.

Na rysunku 1 pokazano schemat instalacji z pompą ciepła z wymiennikiem ściekowym usytuowanym w zamkniętym podziemnym zbiorniku na gnojowicę do podgrzewania wody służącej do pojenia i przygotowywania paszy dla zwierząt w hodowli trzody chlewnej. Ciepło jest pobierane ze źródła dolnego ścieków - o temperaturze 14°C [19]. Do przekazania ciepła z gnojowicy do parownika służy niskokrzepnąca ciecz (solanka lub wodny roztwór glikolu). Obieg nośnika ciepła wymuszony jest działaniem pompy obiegowej. Górne źródło pompy ciepła stanowi wymiennik zasobnikowy ciepłej wody użytkowej. Dostarczone czynnikowi robocznemu ciepło inicjuje zmianę stanu skupienia czynnika chłodniczego z cieczy na gaz. Po przejściu przez parownik podnosi się również jego temperatura. Czynnik chłodniczy dochodzi do sprężarki, gdzie wzrastają jego ciśnienie i temperatura. Przed skraplaczem jest to gaz o wysokiej temperaturze. W wymienniku tym oddaje ciepło w wyniku skroplenia, czyli z powrotem zmienia swój stan skupienia z gazu na ciecz. Ostatnim etapem jest rozprężanie w zaworze rozprężnym, gdzie ciśnienie zostaje zredukowane do poziomu wyjściowego, a czynnik roboczy w stanie ciekłym dochodzi do parownika [20]. Podgrzana w ten sposób woda kierowana jest w dalszej kolejności do poidła w budynku inwentarskim.



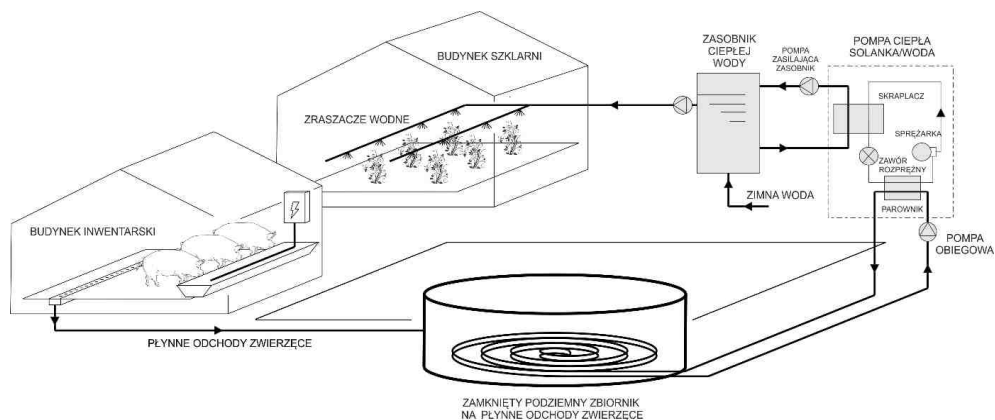
Rys. 1. Schemat instalacji do podgrzewania wody służącej do pojenia i przygotowywania paszy dla zwierząt z użyciem pompy ciepła i wymiennika ściekowego

Fig. 1. Outline of the installation for heating water, which is used to water and prepare pasture for the animals, with the use of a heat pump and a sewage exchanger

Jak wynika z informacji otrzymanych od hodowców, aby uzyskać optymalny wzrost systemu korzeniowego oraz zapobiec powstawaniu warunków sprzyjających rozwojowi chorób grzybowych i bakteryjnych rośliny najlepiej nawadniać wodą o temperaturze bliskiej w okresie letnim temperaturze otoczenia, czyli około 20°C [21-23]. W tradycyjnych instalacjach nawadniających wodę ogrzewa się przy pomocy kotłów gazowych oraz na paliwo stałe. W niniejszym artykule przedstawiono nowy sposób podgrzewania wody wodociągowej z wykorzystaniem pomp ciepła. Celem ogrzewania jest uzyskanie wody o temperaturze optymalnej z punktu widzenia produktywności roślin. Dzięki podgrzewaniu wody zakładany jest wzrost produkcji roślinnej, co spowoduje znaczne zwiększenie zysków. Aby zapewnić odpowiednią wilgotność, należy podlewać rośliny wodą w ilości około 5 dm³/m²·d [24].

W dzisiejszych czasach nowoczesna technika ułatwia człowiekowi wszystkie czynności związane z jego życiem. Tak jest również w przypadku podlewania roślin. Nowoczesne systemy nawadniające pozwalają precyzyjnie określać, ile, w jakich odstępach czasu, w jakim tempie, o jakiej temperaturze wody i jak długo mają być nawadniane konkretne partie hodowli [22].

Na rysunku 2 przedstawiono schemat instalacji z pompą ciepła z wymiennikiem ściekowym do podgrzewania wody służącej do podlewania w produkcji roślinnej. Instalacja pobiera ciepło z gnojowicy za pomocą ściekowego wymiennika ciepła, który został usytuowany w zamkniętym zbiorniku na gnojowicę pod powierzchnią terenu. Pompa ciepła po odebraniu ciepła ze ścieków przekazuje je do zasobnika ciepłej wody i dalej do zraszaczy wodnych, które będą równomiernie zraszać rośliny.



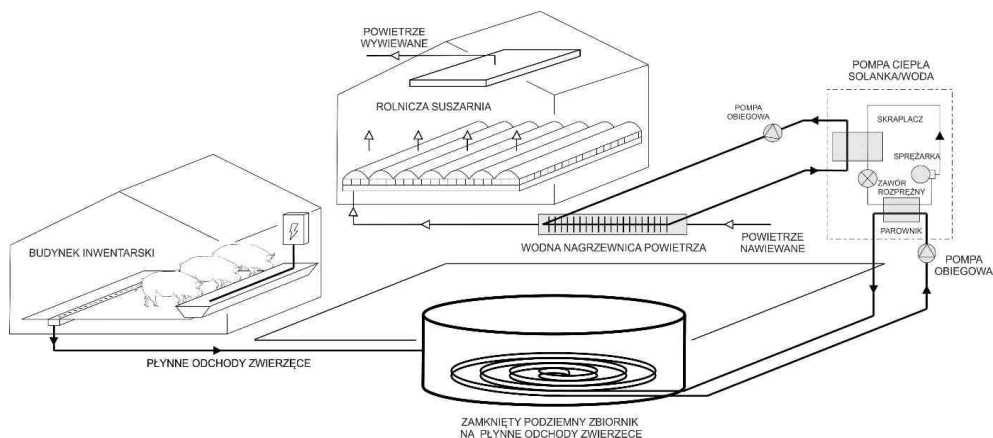
Rys. 2. Schemat instalacji do podgrzewania wody służącej do podlewania w produkcji roślinnej z użyciem pompy ciepła i wymiennika ściekowego

Fig. 2. Outline of the installation for heating water, which is used to water crop production, with the use of a heat pump and a sewage exchanger

W produkcji rolniczej co roku suszy się około 5 mld kilogramów ziarna zbóż, około 4 mld kilogramów pasz zielonych, tytoniu, ziół, nasion warzyw i innych produktów rolniczych. Suszarnictwo rolnicze jest jednym z najbardziej energochłonnych procesów konserwacji produktów rolniczych, na które zużywane jest co roku 0,7-1,2 mld kilogramów węgla [10]. Usuwanie wody z szerokiej gamy materiałów (owoce i warzywa, zboża, ziola, len) podyktowane jest wieloma korzystnymi efektami suszenia. Przede wszystkim następuje obniżenie aktywności wody i zwolnienie wielu reakcji chemicznych oraz praktyczne wyeliminowanie reakcji enzymatycznych oraz rozwoju drobnoustrojów, w efekcie czego produkt jest trwały. Ponadto w większości przypadków następuje zredukowanie masy i objętości suszonych materiałów, co ułatwia i obniża koszty opakowań, transportu i magazynowania. Woda zawarta w tych surowcach bezpośrednio po zbiorze stanowi znaczący procent ich masy. Ziola, liście i kwiaty zawierają średnio od 70 do 85% wody, zboża, nasiona i korzenie około 15-25%. Tak duża zawartość wody i obecność enzymów są przyczyną szybkiej destrukcji wielu substancji po zbiorze, w tym również substancji biologicznie aktywnych. Usunięcie wody jest zatem niezbędne do stabilizacji związków aktywnych. Suszenie polega na odparowaniu z surowców takiej masy wody, aby pozostała jej zawartość wynosiła około 7-14%. Dopiero taka wilgotność gwarantuje ustanie w obumierających komórkach destrukcyjnego działania enzymów. Medium wykorzystywanym do suszenia szerokiej gamy materiałów jest gorące powietrze. Przez jego ogrzanie zyskuje się energię potrzebną do odparowania wilgoci z surowca. Powietrze przekazuje energię cieplną do suszonego materiału, gdzie zostaje ona zużyta na odparowanie wody. Paruje ona z powierzchni i wewnątrz danego materiału, a powstająca para wodna jest przenoszona do otaczającego powietrza. Czynnikiem suszącym wykorzystywany jest zatem jednocześnie do dostarczenia ciepła do suszonego materiału i odprowadzenia odparowanej wody. Czynnikiem suszący powinien mieć takie parametry i przepływać przez suszarkę w takiej ilości, aby mógł pobrać całą ilość odparowanej wilgoci, a w przypadku suszenia konwekcyjnego - aby mógł przekazać do surowca wymaganą ilość ciepła.

Kinetyka procesu suszenia polega na zmianie średniej zawartości wilgoci oraz średniej temperatury w czasie [25]. W rolnictwie przeważnie zastosowanie mają urządzenia do suszenia typu płaskiego, czyli suszarnie podłogowe. Rozwiązania te charakteryzują się niskimi kosztami eksploatacyjnymi oraz budowy i możliwością wykonania ich systemem gospodarczym [20].

Na rysunku 3 przedstawiono schemat instalacji z pompą ciepła z wymiennikiem ściekowym do podgrzewania powietrza w procesie suszenia. Instalacja pobiera ciepło z gnojowicy za pomocą ściekowego wymiennika ciepła, który usytuowany został w zamkniętym zbiorniku na gnojowicę pod powierzchnią terenu. Przyjęto, że powietrze nawiewane jest do budynku suszarni kanałem z wodną nagrzewnicą powietrza przy użyciu wentylatora nawiewnego. W wymienniku tym zostaje ogrzana wodą, podłączoną do obiegu skraplacza pompy ciepła. Następnie podgrzane powietrze kierowane jest kanałem do suszarni przez metalową płytę z otworami. Powietrze przepływa przez warstwę suszonego surowca (zboża, ziola, len, owoce i warzywa), a w dalszej kolejności kanałem powietrznym zostaje wyrzucone na zewnątrz przez wentylator wywiewny. Pompa ciepła pracuje w systemie solanka-woda. Instalacja pomiędzy pompą ciepła a wymiennikami jest wykonana z rur z tworzyw sztucznych, kanały powietrzne zaś z blachy stalowej ocynkowanej. Przepływ czynnika grzewczego realizowany jest przy pomocy pomp obiegowych.

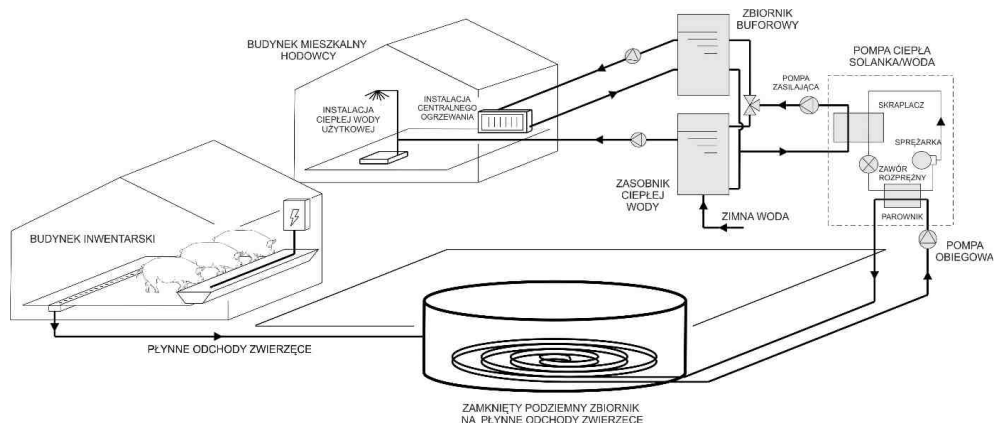


Rys. 3. Schemat instalacji do suszenia zbóż, ziół i owoców z użyciem pompy ciepła i wymiennika ściekowego

Fig. 3. Outline of the installation for drying grains, herbs and fruits with the use of a heat pump and a sewage exchanger

W gospodarstwie rolnym dobrym rozwiązaniem do uzyskania energii cieplnej jest wykorzystanie zamiast węgla innych źródeł energii, w tym źródeł odpadowych. Znaczna część zawartej w gnojowicy energii może być użyta na przykład do ogrzewania budynku mieszkalnego hodowcy lub podgrzewania wody. Proponowane rozwiązania stanowią kolejno pierwszą i drugą pozycję w strukturze zużycia energii w gospodarstwach domowych, co daje powyżej 80% całkowitego zużycia energii w tych obiektach [26].

Na rysunku 4 przedstawiono schemat instalacji z pompą ciepła z wymiennikiem ściekowym usytuowanym w zamkniętym podziemnym zbiorniku na gnojowicę do pokrycia zapotrzebowania na ciepło na potrzeby centralnego ogrzewania i przygotowania ciepłej wody użytkowej w budynku mieszkalnym hodowcy. Ciepło jest pobierane ze źródła dolnego ścieków - o temperaturze 14°C [19]. Do przekazania ciepła z gnojowicy do parownika służy niskokrzepnąca ciecz (solanka lub wodny roztwór glikolu). Zainstalowana pompa obieguwa ułatwia krążenie mieszaniny w obiegu. Sprężarkowa pompa ciepła pobiera energię niskotemperaturową i przekazuje ją do górnego źródła ciepła - instalacji ciepłej wody użytkowej oraz grzewczej. W celu prawidłowego działania układu należy zastosować zbiornik buforowy oraz zasobnik ciepłej wody użytkowej.



Rys. 4. Schemat instalacji do przygotowania ciepłej wody użytkowej oraz zaopatrzenia w ciepło do ogrzewania budynku mieszkalnego hodowcy z pompą ciepła i wymiennikiem ściekowym

Fig. 4. Outline of the installation for preparing hot water and supplying with central heating the residential building of the breeder with the use of a heat pump and a sewage exchanger

Podsumowanie i wnioski

Reasumując powyższe, można stwierdzić, że istnieją potencjalne możliwości wykorzystania energii cieplnej z gnojowicy jako odpadowego źródła ciepła w gospodarstwach rolno-hodowlanych. Spojrzenie na to medium nie tylko jako nawóz naturalny może okazać się niezwykle rentowne, przyjazne środowisku i jest zgodne z racjonalną gospodarką energetyczną, która wymaga, aby ilość niewykorzystanej energii była jak najmniejsza. Warunkiem uzyskania tych korzyści jest montaż instalacji do odzyskiwania ciepła odpadowego w obiektach chowu bezściółkowego zwierząt. Znaczną niedogodnością we wdrożeniu opisywanych rozwiązań w obiektach już istniejących może być sam montaż instalacji oraz wynikająca z tego przerwa w produkcji trzody chlewnej. W związku z powyższym proponowane rozwiązania chętniej będą wykorzystywane przez hodowców, którzy zdecydują się na rozbudowę istniejącej lub budowę nowej chlewni. Znaczne nakłady inwestycyjne czynią schładzanie gnojowicy atrakcyjne wyłącznie dla dużych ferm trzody chlewnej (powyżej 500 sztuk). W mniejszych gospodarstwach hodowlanych można wykorzystać pompy ciepła do odzysku energii z systemów wentylacji.

Potrzebne są jednak dalsze analizy techniczne i ekonomiczne, co będzie tematyką kolejnej publikacji.

Literatura

- [1] Blicharski T, Hammermeister A, Okularczyk S, Pejsak Z, Pisula A, Różycki M, i in. Strategia odbudowy i rozwoju produkcji trzody chlewnej w Polsce do roku 2030. Warszawa: Polski Związek Hodowców i Producentów Trzody Chlewnej „POLSUS”; 2013. <http://nowastrona.polsus.pl/photos/Wydawnictwa/Strategia%20odbudowy/Strategia%20odbudowo%20i%20rozwoju%20produkcji%20trzody%20chlewnej%20w%20Polsce%20do%20roku%202020.pdf> (dostęp 06.08.2015).
- [2] Marcinkowski T. Emisja gazowych związków azotu z rolnictwa. Woda-Środowisko-Obszary Wiejskie. 2010;3(31/X):175-189. <http://yadda.icm.edu.pl/baztech/element/bwmeta1.element.baztech-article-BATC-0004-0041> (dostęp 06.08.2015).
- [3] Sapek A. Emisja gazów cieplarnianych z rolnictwa do atmosfery. Zesz Edukacyjne. 2000;6:9-21. http://www.imuz.edu.pl/wydaw/ofertawyd/zeszytyedu/z_6_2000.htm (dostęp 06.08.2015).
- [4] Schader Ch, Jud K, Meier MS, Kuhn T, Oehen B, Gatteringer A. Quantification of the effectiveness of greenhouse gas mitigation measures in Swiss organic milk production using a life cycle assessment approach. J Clean Prod. 2014;73:227-235. DOI: 10.1016/j.clepro.2013.11.077.
- [5] Słysz D, Kordana S. Financial analysis of the implementation of drain water heat recovery unit in residential housing. Ener Buildings. 2014;71:1-11. DOI: 10.1016/j.enbuild.2013.11.088.
- [6] Czarniecki D, Pisarev V, Dziopak J, Słysz D. Analiza techniczna i finansowa instalacji do odzysku ciepła ze ścieków w budynkach wielorodzinnych. W: Interdyscyplinarne Zagadnienia w Inżynierii i Ochronie Środowiska. Traczewska MT, Kaźmierczak B, editors. Wrocław: Ofic Wyd Politechniki Wrocławskiej; 2014;4:132-148. <http://www.eko-dok.pl/2014/13.pdf> (dostęp 06.08.2015).
- [7] Directive 2009/28/EC of the European Parliament and of the Council of 23 April 2009 on the promotion of the use of energy from renewable sources and amending and subsequently repealing Directives 2001/77/EC and 2003/30/EC (Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/28/WE z 23 kwietnia 2009 r. w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych zmieniająca i w następstwie uchylająca dyrektywy 2001/77/WE oraz 2003/30/WE (Dz. Urz. UE L 140, 5.06.2009)). <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/TXT/HTML/?uri=CELEX:32009L0028&from=PL> (dostęp 06.08.2015).
- [8] Directive 2009/29/EC of the European Parliament and of the Council of 23 April 2009 amending Directive 2003/87/EC so as to improve and extend the greenhouse gas emission allowance trading scheme of the Community (Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/29/WE z 23 kwietnia 2009 r. zmieniająca dyrektywę 2003/87/WE w celu usprawnienia i rozszerzenia wspólnotowego systemu handlu uprawnieniami do emisji gazów cieplarnianych (Dz. Urz. UE L 140, 5.06.2009)). <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2009:140:0063:0087:pl:PDF> (dostęp 06.08.2015).
- [9] Directive 2012/27/EU of the European Parliament and of the Council of 25 October 2012 on energy efficiency, amending Directive 2009/125/EC and 2010/30/EU and repealing Directives 2004/8/EC and 2006/32/EC (Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2012/27/UE z 25 października 2012 r. w sprawie efektywności energetycznej, zmiany dyrektyw 2009/125/WE i 2010/30/UE oraz uchylecia dyrektyw 2004/8/WE i 2006/32/WE (Dz. Urz. UE L 315, 14.11.2012)). <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2012:315:0001:0056:PL:PDF> (dostęp 06.08.2015).
- [10] Godlewska J. Poradnik dobrych praktyk gospodarowania energią w gospodarstwie rolnym. Białystok: Wyższa Szkoła Ekonomiczna w Białymstoku; 2011. <http://www.energia.wse.edu.pl/data/uploads/poradnik1.pdf> (dostęp 06.08.2015).
- [11] Słysz D, Kordana S. Odzysk ciepła odpadowego w instalacjach i systemach kanalizacyjnych. Krosno: Wyd. i Handel Książkami „KaBe”; 2013.
- [12] Słysz D, Kordana S. Rationalization of water and energy consumption in shower systems of single-family dwelling hoses. J Clean Prod. 2014;82:58-69. DOI:10.1016/j.clepro.2014.06.078.
- [13] Pabis J. Odnawialne źródła energii uzupełnieniem energetyki w rolnictwie. Warszawa: AgEngPol; 2011. <http://www.agengpol.pl/LinkClick.aspx?fileticket=DKqjuvznNeQ%3D&tabid=144> (dostęp 06.08.2015).
- [14] Kutera J. Gospodarka gnojowicą. Wrocław: Wyd Akad Roln; 1994.
- [15] Hus S. Chemia wody, ścieków i gnojowicy. Wrocław: Wyd Akad Roln; 1995.
- [16] Kwaśny J, Kowalski Z, Banach M. Właściwości nawozowe gnojowicy w kontekście zawartości wybranych makro- i mikroelementów. Czasop Techn Chemia. 2011;108(2-Ch):107-120. http://suw.biblos.pk.edu.pl/resources/i5/i9/i6/i5/r5965/KwasnyJ_WlasciwosciNawozowe.pdf (dostęp 06.08.2015).

- [17] Olszewska H, Skowron K. Effect of storage temperature and type of slurry on survivability of Salmonella. *J Central Europ Agricult*. 2013;14(2):369-375. DOI: 10.5513/JCEA01/14.2.1275.
- [18] Tatys M. Pompy ciepła w rolnictwie. *GLOBEnergia*. 2009;4. <http://yadda.icm.edu.pl/yadda/element/bwmeta1.element.agro-article-2cdff94a-345f-4fb3-b1b6-b19b956373e0> (dostęp 06.08.2015).
- [19] Mazur T, Wojtas A, Sądej W. Przemiany związków azotowych w czasie przechowywania gnojowicy. *Roczn Glebozn*. 1980;1(XXXI):63-75. http://ssa.ptg.sggw.pl/files/artykuly/1980_31/1980_tom_31_nr_1/tom_31_nr_1_63-75.pdf (dostęp 06.08.2015).
- [20] Pisarev V. Projektowanie instalacji grzewczych z pompami ciepła. Rzeszów: Ofic Wyd Politechniki Rzeszowskiej; 2013.
- [21] Lisiecka J. Wymagania wodne ogórka, 2012. http://e-warzywnictwo.pl/index.php/wymagania-wodne-ogorka_4918.html (dostęp 06.08.2015).
- [22] Kołata E, Orłowski M, Biesiada A. Warzywnictwo. Wrocław: Wyd Uniwersytetu Przyrodniczego; 2007.
- [23] Czarniecki D, Słyś D. Analiza techniczna i finansowa wariantów ogrzewania wody z wykorzystaniem pomp ciepła współpracujących z systemami rozsączania wody deszczowej w produkcji roślinnej. *Czasopismo Inż Lądowej, Środ i Architekt*. 2014;61(3/1):33-51. DOI: 10.7862/rb.2014.45.
- [24] Rozporządzenie Ministra Infrastruktury z dnia 14 stycznia 2002 r. w sprawie określenia przeciętnych norm zużycia wody (DzU 2002 Nr 8, poz. 70). <http://isap.sejm.gov.pl/DetailsServlet?id=WDU20020080070> (dostęp 06.08.2015).
- [25] Strumiłło C. Podstawy teorii i techniki suszenia. Warszawa: WNT; 1968.
- [26] Główny Urząd Statystyczny. Efektywność wykorzystania energii w latach 2002-2012. Warszawa: Zakład Wyd Statyst; 2014. <http://stat.gov.pl/obszary-tematyczne/srodowisko-energia/energia/efektywnosc-wykorzystania-energii-w-latach-2002-2012,5,9.html> (dostęp 06.08.2015).

THE POSSIBILITIES OF WASTE HEAT RECOVERY FROM SEWAGE IN LIVESTOCK FARMS

Department of Infrastructure and Sustainable Development, Faculty of Civil and Environmental Engineering
and Architecture, Rzeszow University of Technology, Rzeszów

Abstract: Agriculture is one of the sectors of the economy where the heat pump is becoming more widely used. This is particularly true in situations where it may be used in an alternative arrangement, both for heating and cooling, mainly as the possibility to use waste heat. Pig farming is one of the most important branches of agricultural production in Poland since immemorial period. The development of modern husbandry animal technology the need to seek new solutions seems to be imperative. The use of it will contribute to the rationalization of energy use and it will result in air protection. The answer to this trend is the recovery of waste energy from wastewater. The purpose of this article is to present possible solutions and bring benefits which can be achieved through the use of an installation for heat recovery from waste water so as to supply the livestock farm in hot water. The analysis of possible examples of above systems has been done.

Keywords: waste heat recovery, heat pump, pig slurry

Lidia DĄBROWSKA¹

FRAKCJONOWANIE METALI CIĘŻKICH W OSADACH DENNYCH I ŚCIEKOWYCH Z UŻYCIEM EKSTRAKЦИИ SEKWENCYJNEJ

FRACTIONATION OF HEAVY METALS IN BOTTOM SEDIMENTS AND SEWAGE SLUDGES USING SEQUENTIAL EXTRACTION

Abstrakt: Przeprowadzono porównawcze badania frakcjonowania metali ciężkich (Zn, Cu, Ni, Pb, Cd, Cr), wykorzystując ekstrakcję sekwencyjną stosowaną przez Tessiera oraz procedurę BCR. Materiałem badawczym były: osad ściekowy pochodzący z mechaniczno-biologicznej oczyszczalni ścieków komunalnych w Częstochowie oraz osad denny pobrany ze zbiornika zaporowego Poraj. Porównując wyniki, stwierdzono różny udział określonych form chemicznych metali ciężkich w całkowitej ich zawartości w badanych próbkach w zależności od zastosowanej procedury ekstrakcji. W osadzie ściekowym i osadzie dennym zawartość kadmu oznaczona we frakcjach wymiennie-węglanowej, organiczno-siarczkowej oraz pozostałości (związków praktycznie nierozpuszczalnych) po ekstrakcji metodą Tessiera nie pokryła się z wartościami uzyskanymi po ekstrakcji metodą BCR. Dotyczyło to także zawartości cynku i ołowiu we frakcji tlenków żelaza i manganu. Przyczynami rozbieżności uzyskanych wyników mogły być zarówno użyte ekstrahenty, jak i warunki prowadzenia ekstrakcji (różne reagenty, temperatura i czas). Potwierdza to, jak ważny jest dobór odpowiedniej metody ekstrakcji w zależności od celu prowadzonej analizy specyjacyjnej i analizowanych form chemicznych metali ciężkich.

Słowa kluczowe: metale ciężkie, procedury ekstrakcji sekwencyjnej, osad denny, osad ściekowy

Wstęp

W celu określenia form występowania metali ciężkich w osadach wykonuje się analizę specyjacyjną opartą na ekstrakcji sekwencyjnej, która polega na stopniowym wydzielaniu metali z osadów roztworami o wzrastającej agresywności [1, 2]. Do każdego etapu dobiera się reagenty, które są zdolne wyekstrahować grupę połączeń metali o znanych właściwościach. Nie identyfikuje się konkretnych indywiduów chemicznych w danej frakcji, tylko frakcję jako całość. Najczęściej wyróżnia się frakcje: wymienną, węglanową, tlenków żelaza i manganu, organiczną i siarczkową, pozostałości (metale wbudowane w krystaliczną sieć pierwotnych oraz wtórnych minerałów, szczególnie krzemianów). Na przebieg ekstrakcji ma wpływ wiele czynników, tj.: rodzaj badanej próbki, jej pH, stopień rozdrobnienia, czas ekstrakcji, stosunek masy ciała stałego do roztworu, temperatura, właściwości chemiczne i selektywność wybranych ekstrahentów, kolejność poszczególnych etapów ekstrakcji.

Pierwszą kompleksową oraz nadal stosowaną procedurę ekstrakcji sekwencyjnej metali ciężkich z próbek osadów dennych pobranych z naturalnego środowiska wodnego (rzeki) opracowali Tessier, Campbell i Bisson [3]. Procedura ta była wielokrotnie przedmiotem dyskusji oraz ulegała licznym modyfikacjom. Modyfikacje głównie dotyczyły używanych reagentów i warunków prowadzenia ekstrakcji. W wyniku prowadzonych prac w ramach Programu Pomiarów i Testowania w Komisji Unii Europejskiej (Standards,

¹ Wydział Inżynierii Środowiska i Biotechnologii, Politechnika Częstochowska, ul. J.H. Dąbrowskiego 69, 42-200 Częstochowa, tel. 34 325 04 96, email: dabrowska @is.pcz.czest.pl

* Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'15, Jarnołtówek, 14-16.10.2015

Measurements and Testing Programme) przyjęto skróconą, trzyetapową ekstrakcję, znaną jako procedura BCR (od wcześniej nazwy tej komisji Community Bureau of Reference) [4, 5].

Od czasu powstania procedur ekstrakcji sekwencyjnej były i są one przedmiotem krytyki, głównie za brak pewności co do selektywności stosowanych reagentów, możliwość wystąpienia readsorpcji metali, stosowanie różnych sposobów przygotowania próbek, m.in. sposobu i czasu suszenia, rozdrobnienia, ujednoludnienia materiału, jak również różnych warunków prowadzenia ekstrakcji [6]. Prezentowana w literaturze krytyka procedur dowodzi, że nie istnieje schemat ekstrakcji dający się zastosować do każdego badania specjacji metali ciężkich. Powszechne jest uzyskiwanie różnych wyników po zastosowaniu różnych schematów ekstrakcji [7, 8]. Kontynuowane są prace nad procedurami ekstrakcji, mające na celu poprawienie selektywności eluentów oraz jakości i powtarzalności wyników.

Pomimo licznych wad metoda ekstrakcji sekwencyjnej jest ważnym źródłem informacji o ruchliwości czy też stabilności metali ciężkich we frakcjach badanego materiału, co ma przełożenie na ocenę mechanizmów zachowania się metali w środowisku, między innymi ich mobilności, przemieszczania się, biodostępności [2, 9].

Materiał i metody

Jako materiał badawczy wykorzystano osad denny oraz wysuszony w instalacji technicznej osad ściekowy. Osad denny pobrano ze zbiornika zaporowego Poraj. Osad ściekowy pochodził z komunalnej oczyszczalni ścieków w Częstochowie, stosującej oczyszczanie ścieków metodą osadu czynnego z uwzględnieniem procesów nityfikacji, denityfikacji, biologicznej i chemicznej defosfatacji oraz fermentację mezofilową jako proces stabilizacji osadów. Osady wysuszono w laboratorium, rozdrobniono i przesiano przez sito o oczkach 0,4 mm.

W celu oznaczenia całkowitej zawartości metali ciężkich przeprowadzono mineralizację osadów, stosując mieszaninę stężonych kwasów: azotowego i solnego (1+3). Mineralizację prowadzono przez 2 godziny w temperaturze 120°C (termostat Vario compact firmy Machery Nagel). Do oznaczenia ilościowego metali ciężkich występujących w poszczególnych formach chemicznych w osadach zastosowano ekstrakcję sekwencyjną według procedury Tessiera i BCR - tabela 1.

W przypadku procedury Tessiera w stosunku do opisanej w [3] do ekstrakcji metali z frakcji pozostałości użyto stężonych kwasów HNO₃ i HCl zamiast HF i HClO₄. Stężenia metali ciężkich: cynku, miedzi, niklu, kadmu, ołowiu i chromu w uzyskanych eluatach oznaczono metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (spektrometr novAA 400 firmy Analytik Jena). Badania prowadzono w trzech powtórzeniach.

Sposobem kontroli jakości wyników jest porównanie wyników oznaczeń zawartości poszczególnych indywiduów z całkowitą zawartością metali oznaczoną niezależnie [10]. Sprawdzono zgodność całkowitej zawartości (T) metali w osadach z sumą zawartości metali w poszczególnych frakcjach (F1+F2+F3+F4). Zgodność obliczono wg wzoru:

$$\% \text{ zgodności} = \frac{F1 + F2 + F3 + F4}{T} \cdot 100$$

Procedury ekstrakcji sekwencyjnej

Tabela 1

Sequential extraction procedures

Table 1

Stosowane ekstrahenty, warunki prowadzenia ekstrakcji według procedury Tessiera	Stosowane ekstrahenty, warunki prowadzenia ekstrakcji według procedury BCR	Formy metali
8 cm ³ 1 M CH ₃ COONa, pH = 8,2, temp. 22°C, czas kontaktu 1 h, mieszanie w sposób ciągły	40 cm ³ 0,11 M CH ₃ COOH temp. 22°C, czas kontaktu 16 h	Wymienialne
8 cm ³ 1 M CH ₃ COONa zakwaszony CH ₃ COOH do pH = 5, temp. 22°C, czas kontaktu 5 h, mieszanie w sposób ciągły		Związane z węglanami
20 cm ³ 0,04 M NH ₂ OH·HCl w 25% CH ₃ COOH, temp. 96±3°C, czas kontaktu 5 h, mieszanie w sposób okresowy	40 cm ³ 0,5 M NH ₂ OH·HCl (doprowadzone do pH = 2 przy użyciu HNO ₃), temp. 20°C, czas kontaktu 16 h	Związane z tlenkami Fe i Mn
3 cm ³ 0,02 M HNO ₃ + 5 cm ³ 30% H ₂ O ₂ , pH = 2, temp. 85±2°C, czas kontaktu 2 h, mieszanie okresowe, 3 cm ³ 30% H ₂ O ₂ , pH = 2, temp. 85±2°C, czas kontaktu 3 h, mieszanie okresowe, 5 cm ³ 3,2 M CH ₃ COONH ₄ w 20% HNO ₃ , temp. pokojowa, czas kontaktu 30 min, mieszanie w sposób okresowy	10 cm ³ 8,8 M H ₂ O ₂ (doprowadzone do pH = 2-3 przy użyciu HNO ₃), temp. pokojowa, czas kontaktu 1 h, temp. 85°C, czas kontaktu 1 h, 10 cm ³ 8,8 M H ₂ O ₂ , temp. 85°C, czas wytrząsania 1 h, 50 cm ³ 1 M CH ₃ COONH ₄ (pH = 2), temp. 20°C, czas wytrząsania 16 h	Związane z materią organiczną i siarczkami
Mineralizacja mieszaniną stężonych kwasów HNO ₃ + HCl (2 + 6 cm ³)	Mineralizacja mieszaniną stężonych kwasów HNO ₃ + HCl (2 + 6 cm ³)	Pozostałe

Rezultaty i dyskusja

Stwierdzono, że w zależności od zastosowanej procedury ekstrakcji udziały badanych chemicznych form poszczególnych metali ciężkich w całkowitej ich zawartości zarówno w osadzie dennym, jak i w osadzie ściekowym znacznie różniły się (tab. 2). Największą rozbieżność wyników uzyskano w przypadku zawartości kadmu. Dla osadu dennego rozbieżności dotyczyły zawartości tego metalu we frakcji wymiennie-węglanowej oraz organiczno-siarczkowej, natomiast w osadzie ściekowym obejmowały zawartości we wszystkich frakcjach. Stosując ekstrakcję wg Tessiera, największą zawartość kadmu w osadzie dennym oznaczono we frakcji wymiennie-węglanowej (52% całkowitej ilości), natomiast używając metody BCR we frakcji pozostałości (33%). W przypadku osadu ściekowego największą zawartość kadmu stwierdzono we frakcji tlenków żelaza i manganu (39%) oraz organiczno-siarczkowej (49%), stosując odpowiednio procedurę wg Tessiera i BCR.

Zawartość cynku we frakcji wymiennie-węglanowej oraz organiczno-siarczkowej osadu dennego miała podobną wartość uzyskaną przy zastosowaniu obu procedur, równą odpowiednio 27-30% i 11-13% całkowitej ilości, natomiast w osadzie ściekowym zarówno w tych frakcjach, jak i we frakcji tlenków żelaza oraz manganu uzyskano rozbieżne wyniki. W osadzie ściekowym najwyższą zawartość cynku uzyskano we frakcji tlenków żelaza i manganu (45% całkowitej zawartości), stosując procedurę wg Tessiera, natomiast we frakcji organiczno-siarczkowej (50%), stosując procedurę BCR. Jedynie we frakcji pozostałości osadu ściekowego uzyskano podobną zawartość tego metalu, stosując obie procedury (17-18%).

Tabela 2

Zawartości metali ciężkich w chemicznych frakcjach osadu dennego i osadu ściekowego

Table 2

Content of heavy metals in chemical fractions of bottom sediment and sewage sludge

Metal	Fracja	Zawartość w osadzie dennym wyznaczona				Zawartość w osadzie ściekowym wyznaczona			
		metodą Tessiera		metodą BCR		metodą Tessiera		metodą BCR	
		[mg/kg]	[%]	[mg/kg]	[%]	[mg/kg]	[%]	[mg/kg]	[%]
Cynk	F1	16,0 ± 1,2	26,6	17,2 ± 0,9	29,9	432 ± 5	16,4	146 ± 4	5,4
	F2	17,8 ± 0,8	29,6	11,5 ± 0,5	20,1	1180 ± 12	44,7	704 ± 7	26,0
	F3	6,8 ± 0,6	11,3	7,7 ± 0,4	13,4	576 ± 4	21,8	1360 ± 9	50,3
	F4	19,6 ± 0,7	32,5	21,0 ± 1,4	36,6	452 ± 7	17,1	494 ± 6	18,3
	Suma	60,2	100	57,4	100	2640	100	2704	100
Miedź	F1	1,3 ± 0,2	30,9	1,1 ± 0,1	25,0	7,2 ± 0,4	2,4	5,1 ± 0,3	1,7
	F2	1,0 ± 0,1	23,8	1,1 ± 0,2	25,0	9,4 ± 0,7	3,1	8,2 ± 0,2	2,7
	F3	0,8 ± 0,1	19,1	0,9 ± 0,1	20,5	234,0 ± 9,0	78,4	248,0 ± 8,0	81,5
	F4	1,1 ± 0,2	26,2	1,3 ± 0,1	29,5	48,0 ± 1,1	16,1	43,1 ± 0,7	14,1
	Suma	4,2	100	4,4	100	298,6	100	304,4	100
Nikiel	F1	5,3 ± 0,3	23,1	6,8 ± 0,3	29,3	66,2 ± 5,0	34,5	60,3 ± 6,1	32,3
	F2	9,2 ± 0,4	40,2	9,7 ± 0,3	41,8	50,7 ± 1,3	26,4	42,4 ± 0,9	22,7
	F3	4,4 ± 0,2	19,2	2,9 ± 0,1	12,5	49,1 ± 0,8	25,6	57,5 ± 2,3	30,7
	F4	4,0 ± 0,3	17,5	3,8 ± 0,2	16,4	26,0 ± 0,5	13,5	26,7 ± 0,4	14,3
	Suma	22,9	100	23,2	100	192,0	100	186,9	100
Ołów	F1	9,4 ± 0,4	45,2	8,3 ± 0,5	39,0	10,4 ± 0,3	10,3	9,8 ± 1,1	9,6
	F2	2,5 ± 0,2	12,0	3,4 ± 0,2	15,9	5,8 ± 0,3	5,7	7,2 ± 0,2	7,0
	F3	1,7 ± 0,2	8,2	2,0 ± 0,1	9,4	4,2 ± 0,2	4,2	7,4 ± 0,3	7,2
	F4	7,2 ± 0,4	34,6	7,6 ± 0,3	35,7	80,5 ± 1,5	79,8	78,1 ± 2,3	76,2
	Suma	20,8	100	21,3	100	100,9	100	102,5	100
Kadm	F1	1,3 ± 0,2	52,0	0,7 ± 0,2	29,2	1,7 ± 0,1	20,8	0,9 ± 0,1	11,8
	F2	0,4 ± 0,1	16,0	0,3 ± 0,1	12,5	3,2 ± 0,3	39,0	1,4 ± 0,2	18,4
	F3	0,3 ± 0,1	12,0	0,6 ± 0,1	25,0	1,1 ± 0,1	13,4	3,7 ± 0,3	48,7
	F4	0,5 ± 0,1	20,0	0,8 ± 0,2	33,3	2,2 ± 0,2	26,8	1,6 ± 0,1	21,1
	Suma	2,5	100	2,4	100	8,2	100	7,6	100
Chrom	F1	0,3 ± 0,1	14,3	0,4 ± 0,1	16,0	3,8 ± 0,2	1,0	4,2 ± 0,4	1,1
	F2	0,5 ± 0,1	23,8	0,4 ± 0,1	16,0	10,6 ± 0,3	2,7	9,2 ± 0,3	2,2
	F3	0,7 ± 0,2	33,3	0,9 ± 0,1	36,0	271,9 ± 4,1	69,8	301,8 ± 9,1	74,3
	F4	0,6 ± 0,1	28,6	0,8 ± 0,1	32,0	103,1 ± 5,2	26,5	91,1 ± 3,2	22,4
	Suma	2,1	100	2,5	100	389,4	100	406,3	100

frakcje: F1 - wymienna i węglanowa, F2 - tlenków Fe i Mn, F3 - organiczno-siarczkowa, F4 - pozostałościowa

W przypadku oznaczania zawartości miedzi i chromu we wszystkich frakcjach osadu dennego oraz osadu ściekowego otrzymano zgodność wyników przy zastosowaniu obu procedur. Natomiast uzyskano różne zawartości niklu i ołowiu we frakcji wymiennie-węglanowej osadu dennego, a także we frakcjach tlenków żelaza i manganu oraz organiczno-siarczkowej osadu ściekowego.

Uzyskiwanie różnych wyników w zależności od zastosowanej procedury potwierdzają też inne badania [4, 7, 11]. Stosowane procedury ekstrakcji sekwencyjnej dotyczą grupowego wydzielania metali i nie zawsze są selektywne w odniesieniu do poszczególnych metali ciężkich. Przyczynami rozbieżności uzyskanych wyników mogą być zarówno użyte różne ekstrahenty, jak i warunki prowadzenia ekstrakcji (temperatura

i czas). Charakterystykę reagentów wykorzystywanych w procedurach ekstrakcji sekwencyjnej z krytycznym uzasadnieniem ich stosowania przedstawili Gleyzes i in. [6]. Stwierdzili między innymi, że ze względu na różną rozpuszczalność węglanów poszczególnych metali ich uwalnianie może być niecałkowite i kontynuowane w następnym etapie. W procedurze wg Tessiera można tę niedogodność korygować poprzez zastosowanie roztworu octanu sodu o pH = 4,74 i zapewnienie stosunku: materiał - roztwór 1:25, a także przez wydłużenie czasu ekstrakcji. W przypadku frakcji tlenków żelaza i manganu, przy dużej zawartości żelaza, może nastąpić niecałkowite rozpuszczenie tlenków (zaniżenie zawartości metali w tej frakcji) lub mogą być ekstrahowane organiczne kompleksy metali, które pokrywają tlenki żelaza (zawyżenie zawartości). Utleniające reagenty wykorzystywane do ekstrakcji metali ciężkich z frakcji organicznej mogą prowadzić także do utleniania siarczków, stąd też frakcję tę często nazywa się organiczno-siarczkową (wprowadzenie octanu amonu zapobiega readsorpcji uwolnionych jonów metali). Jednak może nie dochodzić do utleniania materii organicznej odpornej na działanie wysokiej temperatury.

Całkowitą zawartość metali ciężkich oznaczoną po mineralizacji badanych osadów dennego i ściekowego mieszaniną stężonych kwasów: azotowego i solnego oraz sumaryczną obliczoną na podstawie oznaczonych ilości w poszczególnych frakcjach chemicznych przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3

Całkowita zawartość metali ciężkich w osadzie ściekowym i osadzie dennym

Table 3

Total content of heavy metals in sewage sludge and bottom sediment

Materiał	Metal	Zawartość oznaczona po mineralizacji kwasami [mg/kg]	Sumaryczna uzyskana podczas metody Tessiera		Sumaryczna uzyskana podczas metody BCR	
			zawartość [mg/kg]	zgodność [%]	zawartość [mg/kg]	zgodność [%]
Osad denny	Cynk	55,9 ± 2,1	60,2	107,7	57,4	102,7
	Miedź	4,6 ± 0,5	4,2	91,3	4,4	95,6
	Nikiel	21,4 ± 0,3	22,9	107,0	23,2	108,4
	Ołów	22,2 ± 0,4	20,8	93,7	21,3	95,9
	Kadm	2,1 ± 0,2	2,5	119,0	2,4	114,3
	Chrom	2,2 ± 0,3	2,1	95,5	2,5	113,6
Osad ściekowy	Cynk	2863 ± 22	2640	92,2	2704	94,4
	Miedź	309,0 ± 8,1	298,6	96,6	304,4	98,5
	Nikiel	204,2 ± 7,4	192,0	94,1	186,9	91,6
	Ołów	109,1 ± 5,2	100,9	92,6	102,5	94,0
	Kadm	7,7 ± 0,5	8,2	106,5	7,6	98,7
	Chrom	431 ± 11	389,4	90,3	406,3	94,3

Zawartości metali uzyskane po zsumowaniu ich ilości w poszczególnych frakcjach chemicznych osadu dennego i ściekowego, oznaczone zarówno po ekstrakcji procedurą wg Tessiera, jak i BCR, nie różniły się znacząco od oznaczonych po bezpośredniej mineralizacji mieszaniną stężonych kwasów HNO₃ i HCl. Sumaryczna zawartość cynku, miedzi, niklu i ołowiu w czterech analizowanych frakcjach wynosiła 91-108%, natomiast kadmu i chromu 90-119% całkowitej ich ilości. Świadczy to o poprawności zastosowanej

metodyki badań i wiarygodności uzyskanych wyników [12, 13]. Najlepszą zgodność całkowitej zawartości metali z sumą w poszczególnych frakcjach otrzymano dla ołowiu w osadzie dennym oraz miedzi w osadzie ściekowym.

Podsumowanie i wnioski

W różnych procedurach ekstrakcji sekwencyjnej frakcje metalu badane w zbliżonych warunkach noszą często różne nazwy. Ważny jest dobór odpowiedniej metody ekstrakcji w zależności od celu prowadzonej analizy specjacyjnej i analizowanych form chemicznych metali ciężkich. Istotne jest również ściśle przestrzeganie warunków prowadzenia ekstrakcji oraz porównywanie wyników uzyskanych przy zastosowaniu do frakcjonowania metali ciężkich tej samej procedury ekstrakcji. Obecnie najczęściej do frakcjonowania metali w osadach ściekowych stosuje się metodę BCR, natomiast w osadach dennych procedurę Tessiera z różnymi modyfikacjami.

Podziękowania

Praca została sfinansowana ze środków przeznaczonych na badania statutowe BS-PB-402-301/11.

Literatura

- [1] Rao CRM, Sahuquillo A, Lopez Sanchez JF. A review of the different methods applied in environmental geochemistry for single and sequential extraction of trace elements in soils and related materials. *Water Air Soil Pollut.* 2008;189:291-333. DOI: 10.1007/s11270-007-9564-0.
- [2] Świetlik R, Trojanowska M. Efektywność i selektywność odczynników wykorzystywanych do chemicznego frakcjonowania metali ciężkich w stałych próbkach środowiskowych. *Monitoring Środ. Przyr.* 2009;10:35-44. www.monitoringsrodowiskaprzyrodniczego.pl/numery/numer-10-2009/.
- [3] Tessier A, Campbell PG, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal Chem.* 1979;51:844-851. DOI: 10.1021/ac50043a017.
- [4] Sutherland RA, Tack FMG. Fractionation of Cu, Pb and Zn in certified reference soil SRM 2710 and SRM 2711 using the optimized BCR sequential extraction procedure. *Adv Environ Res.* 2003;8:37-50. DOI: 10.1016/S1093-0191(02)00144-2.
- [5] Rauret G, Lopez-Sanchez JF, Sahuquillo A, Barahona E, Lachica M, Ure AM, et al. Application of a modified BCR sequential extraction (three-step) procedure for the determination of extractable trace metal contents in a sewage sludge amended soil reference material (CRM 483), complemented by a three-year stability study of acetic acid and EDTA extractable metal content. *J Environ Monit.* 2000;2:228-233. DOI:10.1039/b0011496f.
- [6] Gleyzes C, Tellier S, Astruc M. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. *TrAC-Trend Anal Chem.* 2002;21:451-467. DOI: 10.1016/S0165-9936(02)00603-9.
- [7] van Hullebusch ED., Utomo S., Zandvoort MH, Lens PNL. Comparison of three sequential extraction procedures to describe metal fractionation in anaerobic granular sludges. *Talanta.* 2005;65:549-558. DOI: 10.1016/j.talanta.2004.07.024.
- [8] Babel S, del Mundo Dacera D. Heavy metal removal from contaminated sludge for land application: A review. *Waste Manage.* 2006;26:988-1004. DOI: 10.1016/j.wasman.2005.09.017.
- [9] Szumska M, Gworek B. Metody oznaczania frakcji metali ciężkich w osadach ściekowych. *Ochr Środow Zasobów Natur.* 2009;41:42-63. www.ios.edu.pl/pol/pliki/nr41/nr41_4.pdf.
- [10] Hulanicki A. *Współczesna chemia analityczna. Wybrane zagadnienia*, Warszawa: Wyd Nauk PWN; 2001.
- [11] Nemat K, Abu Bakar NK, Abas MR, Sobhanzadeh E, Low KH. Comparison of unmodified BCR sequential extraction schemes for the fractionation of heavy metals in shrimp aquaculture sludge from Selangor, Malaysia. *Environ Monit Assess.* 2011;176:313-320. DOI: 10.1007/s10661-010-1584-3.

- [12] Walter I, Martinez F, Cala V. Heavy metal speciation and phytotoxic effects of three representative sewage sludges for agricultural uses. *Environ Pollut.* 2006;139:507-514. DOI: 10.1016/j.envpol.2005.05.020.
- [13] Chen M, Li X, Yang Q, Zeng G, Zhang Y, Liao D, et al. Total concentrations and speciation of heavy metals in municipal sludge from Changsha, Zhuzhou and Xiangtan in middle-south region of China. *J Hazard Mater.* 2008;160:324-329. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.03.036.

FRACTIONATION OF HEAVY METALS IN BOTTOM SEDIMENTS AND SEWAGE SLUDGES USING SEQUENTIAL EXTRACTION

Department of Chemistry, Water and Wastewater Technology, Faculty of Environmental Engineering and
Biotechnology, Czestochowa University of Technology, Czestochowa

Abstract: Comparison of heavy metal (Zn, Cu, Ni, Pb, Cd, Cr) fractionation methods was done. Two different sequential extraction methods were investigated: Tessier, and BCR method. For the experiment following materials were used: sewage sludge were collected from mechanical-biological municipal wastewater treatment plant located in Czestochowa, and bottom sediment from the Poraj Reservoir. After results comparison, it was stated that content of particular chemical forms of heavy metals in total amount in sewage sludge and bottom sediment vary depending on used extraction method. Also in sewage sludge and bottom sediment cadmium concentrations measured in exchangeable-carbonate, in organic-sulfide, and in residual (insoluble compounds) fractions after extraction according to Tessier method, did not equal to values obtained after use of BCR extraction method. This also applied to zinc and lead concentrations in iron and manganese oxides fraction. The discrepancy between the results could be explained with both: used extractants, and extraction conditions (different reagents, temperature, and time). The results point out how important is the choice of a proper extraction method depending on the aim of speciation analysis but also depending on the analyzed chemical forms of heavy metals.

Keywords: heavy metals, sequential extraction procedures, bottom sediment, sewage sludge

Mariusz DUDZIAK¹ i Edyta BURDZIK-NIEMIEC¹

BADANIA PORÓWNAWCZE ROZKŁADU WYBRANYCH ESTROGENÓW I KSENOESTROGENÓW W PROCESIE UV I UV/O₃

COMPARATIVE STUDIES ON ELIMINATION OF SELECTED ESTROGENS AND XENOESTROGENS BY UV AND UV/O₃ PROCESSES

Abstrakt: Obecność mikrozanieczyszczeń organicznych, a szczególnie substancji zakłócających procesy hormonalne (*Endocrine Disrupters Compounds* EDCs) w wodach powierzchniowych stanowi potencjalne zagrożenie dla zdrowia i życia organizmów żywych, w tym również dla człowieka. Niebezpieczna aktywność biologiczna tych związków (w tym ich toksyczność) oraz duża odporność na biodegradację stwarza konieczność prowadzenia badań nad ich usuwaniem w konwencjonalnych i niekonwencjonalnych procesach uzdatniania wody i oczyszczania ścieków. Na podstawie coraz częstszych doniesień w literaturze przedmiotowej, dotyczących skuteczności zastosowania różnych technik zaawansowanego utleniania do eliminacji mikrozanieczyszczeń, podjęto badania nad oceną efektywności eliminacji 17 β -estradiolu (E2), 17 α -etynyloestradiolu (EE2) oraz bisfenolu A (BPA) z rzeczywistego odpływu z oczyszczalni ścieków komunalnych w procesie fotolizy (UV) oraz w procesie łącznym fotoliza i ozonowanie (UV/O₃). Uzyskane wyniki badań porównano pod kątem skuteczności rozkładu badanych związków dla wody zdejonizowanej. Określono, że zarówno zastosowanie procesu UV, jak i UV/O₃ umożliwiło osiągnięcie wysokich stopni rozkładu dla 17 β -estradiolu oraz 17 α -etynyloestradiolu bez względu na rodzaj oczyszczanego roztworu. Rozkład związków następował w bardzo krótkim czasie trwania procesów, natomiast efektywność eliminacji bisfenolu A zależała od zastosowanego procesu oraz składu fizykochemicznego roztworu. Wykazano, że połączenie fotolizy z ozonowaniem umożliwiło osiągnięcie wyższego stopnia rozkładu badanego związku niż w przypadku pojedynczego procesu UV.

Słowa kluczowe: eliminacja mikrozanieczyszczeń, EDCs, bisfenol A, 17 β -estradiol, 17 α -etynyloestradiol, oczyszczenie ścieków, fotoliza, fotoliza i ozonowanie

Wprowadzenie

Związki zakłócające procesy hormonalne (*Endocrine Disrupters Compounds* EDCs) to substancje chemiczne, które wywołują negatywne skutki w systemach dokrewnych zwierząt i ludzi. Grupa ta obejmuje naturalne estrogeny (np. 17 β -estradiol), syntetyczne estrogeny (np. 17 α -etynyloestradiol), naturalne androgeny, hormony roślinne tzw. fitoestrogeny, a także inne związki przemysłowe, tzw. ksenoestrogeny (np. bisfenol A) [1]. Dotychczasowe badania wykazały, że EDCs w organizmach żywych mogą powodować problemy z płodnością oraz zwiększyć ryzyko zachorowania na choroby nowotworowe [2]. Źródłem EDCs dla organizmów żywych jest głównie żywność i woda. Ze względu na fakt, że konwencjonalne procesy oczyszczania ścieków oparte o metodę osadu czynnego nie pozwalają na kompletną eliminację EDCs [3-5], w ostatnich latach trwają prace nad zastosowaniem w tym aspekcie zaawansowanych procesów utleniania (*Advanced Oxidation Processes* AOPs). Aktualnie w ramach badań nad procesami AOPs podejmowane są próby wykorzystywania zjawiska synergizmu działania różnych

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: edyta.burdzik@polsl.pl

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

utleniaczy, np. ozonu (O_3), oraz promieniowania UV, co ma za zadanie zwiększyć efekty, jak również szybkość rozkładu substancji organicznych [6].

Celem pracy było porównanie efektywności rozkładu trzech związków należących do grupy EDCs, tj. 17β -estradiolu (E2), 17α -etynyloestradiolu (EE2) oraz bisfenolu A (BPA), z rzeczywistego odpływu z oczyszczalni ścieków komunalnych w procesie UV oraz UV/ O_3 . Związki te przede wszystkim różniły się pochodzeniem oraz stabilnością w roztworze wodnym. 17β -estradiol to naturalny hormon płciowy z grupy estrogenów. Z kolei 17α -etynyloestradiol to syntetyczny hormon płciowy stosowany jako składnik większości współczesnych środków antykoncepcyjnych. Natomiast bisfenol A jest organicznym związkiem chemiczny z grupy fenoli wytwarzanym przez człowieka wykazującym aktywność estrogeniczną. Uzyskane wyniki badań porównano pod kątem skuteczności rozkładu wybranych związków dla wody zdejonizowanej. Stopień usunięcia badanych EDCs określono przy użyciu techniki chromatografii GC-MS (EI) po wcześniejszym wydzieleniu związków z wody z użyciem ekstrakcji do fazy stałej (*Solid Phase Extraction* SPE) i przeprowadzeniu analitów w pochodne sililowe (etap przygotowawczy przed ich chromatograficznym oznaczaniem).

Materiały i metodyka badań

Wzorce badanych związków (17β -estradiol, 17α -etynyloestradiol i bisfenolu A) pochodziły z firmy Sigma-Aldrich (Poznań, Polska). Jako czynnik sililujący stosowano N-metyl-N-(trimetylsilyl)-trifluoroacetamid (MSTFA) firmy Sigma-Aldrich (Poznań, Polska). W badaniach wykorzystano ponadto metanol o czystości $>99,8\%$ i acetonitryl o czystości $>99,5\%$ firmy Avantor (Gliwice, Polska). Do ekstrakcji do fazy stałej SPE stosowano kolumnienki Supelclean™ ENVI-18 o objętości 6 cm^3 ($1,0\text{ g}$) firmy Supelco (Poznań, Polska) i komorę ciśnieniową SPE tej samej firmy.

Oczyszczaniu w procesach UV i UV/ O_3 poddano roztwory sporządzone na bazie wody zdejonizowanej oraz odpływ rzeczywisty po biologicznym oczyszczaniu z dodatkiem wzorców badanych związków w stałym stężeniu $500\text{ }\mu\text{g/dm}^3$. Oczyszczany odpływ pierwotnie nie zawierał badanych związków. Charakterystyka fizyczno-chemiczna badanych roztworów została przedstawiona w tabeli 1.

Tabela 1
Charakterystyka fizyczno-chemiczna badanych roztworów zawierających EDCs

The physical and chemical characteristics of the investigated solutions including EDCs

Table 1

Oczyszczany roztwór	pH*	Przewodność właściwa [$\mu\text{S/cm}$]	Absorbancja (UV ₂₅₄) [1/cm]	Ogólny węgiel organiczny (OWO) [mg/dm^3]
Woda zdejonizowana	7,0	5,180	0,000	0,00
Odpływ rzeczywisty		985,2	0,218	33,01

*korygowano roztworem kwasu solnego HCl o stężeniu $0,1\text{ mol/dm}^3$ lub roztworem wodorotlenku sodowego NaOH $0,1\text{ mol/dm}^3$

Odpływ rzeczywisty pobrano z oczyszczalni ścieków bytowych zlokalizowanej w zachodniej Polsce pracującej w układzie mechaniczno-biologicznym. 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), a stężenie ogólnego węgla organicznego określano analizatorem HiPerTOC firmy Thermo Elektron (Gliwice, Polska).

W celu umożliwienia oznaczenia chromatograficznego GC-MS (EI) badanych EDCs z roztworów o objętości 100 cm³ (pH = 7) wydzielano badane związki z użyciem ekstrakcji do fazy stałej (SPE). Złoże kolumnienki przed ekstrakcją kondycjonowano acetonitrylem (5 cm³) i metanolem (5 cm³), a następnie przepłukano wodą zdejonizowaną (5 cm³). Wydzielone związki eluowano mieszanką acetonitrylu z metanolem (40/60, v/v) o objętości 1 cm³. Kolejno, ekstrakt poddawano suszeniu pod lekkim strumieniem azotu, a następnie poddawano sililacji za pomocą MSTFA w ilości 30 mm³. Po 30-minutowym czasie reakcji w temperaturze 55°C otrzymane pochodne sililowe badanych związków analizowano chromatograficznie.

Oznaczenia chromatograficzne przeprowadzano z wykorzystaniem chromatografu gazowego sprzężonego z detektorem masowym z jonizacją elektronową GC-MS (EI) (typu pułapka jonowa), model Saturn 2100 T firmy Varian (Warszawa, Polska). Ekstrakt rozdzielano w kolumnie SLBTM-5 ms firmy Supelco (Warszawa, Polska) o wymiarach 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm, stosując następujący program temperaturowy: 80°C (1 min), 20°C/min do 300°C (3,5 min). Pozostałe parametry temperaturowe były następujące: iniektor 300°C, pułapka jonowa 180°C i źródło jonów 290°C. Fazę nośną stanowił hel (przepływ 1,4 ml/min). Nastrzyki próbki o objętości 1 mm³ wykonywano manualnie przy pomocy mikrostrzykawki o pojemności 10 mm³ firmy Hamilton (Warszawa, Polska). Detektor masowy pracował w trybie rejestracji jonów w zakresie od 70 do 400 m/z.

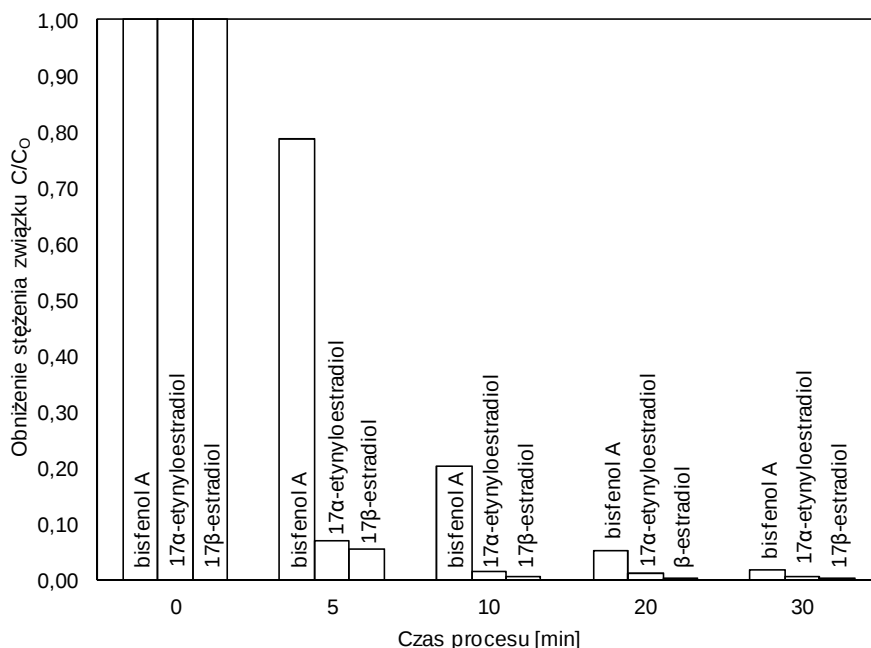
Zastosowana procedura analityczna charakteryzuje się odzyskiem badanych EDCs w zakresie od 66 (bisfenol A) do 100% (17β-estradiol i 17α-etynyloestradiol), co zostało określone dla wody zdejonizowanej z wprowadzonymi wzorcami związków o stężeniu 500 µg/dm³. Granica oznaczalności (w ng/dm³) kształtowała się następująco: 20 dla bisfenolu A, 40 dla 17α-etynyloestradiol i 200 dla 17β-estradiolu.

Proces fotolizy prowadzono w temperaturze 20°C w reaktorze porcjowym firmy Heraeus (Warszawa, Polska) ze średniociśnieniową lampą zanurzeniową o mocy 150 W. Naświetlanie prowadzono w sposób ciągły przez 30 minut. Z kolei ozon wprowadzano do reaktora poprzez dyfuzor ceramiczny z przesunięciem czasowym w stosunku do naświetlania, co miało za zadanie umożliwić porównanie efektywności pojedynczego procesu naświetlania roztworu oraz procesu łącznego. Ozon wytwarzano z powietrza w generatorze Ozoner FM 500 o wydajności 0,14 mg/s firmy WRC Multiozon. Dawka ozonu była stała i wynosiła 3 mg O₃/dm³.

Wyniki i dyskusja

W pierwszym etapie badań porównano skuteczność rozkładu badanych EDCs w pojedynczym procesie fotolizy przeprowadzonym dla rzeczywistego odpływu ścieków (rys. 1). Określono, że wraz ze wzrostem czasu naświetlania roztworu obniżało się stężenie 17β-estradiolu, 17α-etynyloestradiolu oraz bisfenolu A. Największe obniżenie stężenia w przypadku badanych estrogenów zaobserwowano w początkowym czasie naświetlania. Już po 5 minutach trwania procesu stopień rozkładu 17α-etynyloestradiolu wynosił

ok. 93%, a 17 β -estradiolu 94%. Natomiast porównywalne obniżenie stężenia bisfenolu A nastąpiło dopiero po 20-minutowym czasie naświetlania. Zjawisko to może wynikać z różnej budowy strukturalnej oraz właściwości fizykochemicznych badanych związków, co bezpośrednio wpływa na ich stabilność czy też reaktywność w roztworach wodnych [7]. Należy również pamiętać, że bisfenol A jest związkiem charakteryzującym się dużą trwałością w środowisku wodnym [8-11].



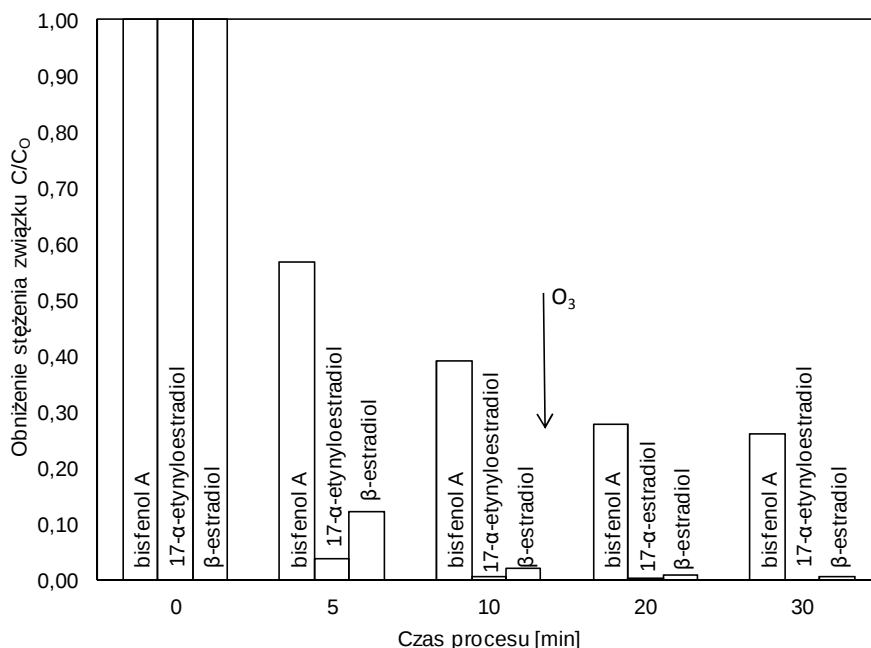
Rys. 1. Wpływ czasu naświetlania na obniżenie stężenia badanych EDCs w procesie fotolizy rzeczywistego odpływu ścieków

Fig. 1. The influence of radiation time on the decrease of EDCs concentration in the ozonation process of the real effluent

Skuteczność rozkładu estrogenów była porównywalna dla odpływu rzeczywistego i dla wody zdejonizowanej (wyników tych badań nie zamieszczono w pracy). W przypadku bisfenolu A rozkład związku dla wody zdejonizowanej w porównaniu do odpływu rzeczywistego był niższy bez względu na zastosowany czas naświetlania. Wyjaśnienie tego zjawiska zamieszczono w dalszej części pracy.

W dalszym etapie eksperymentu wodę zdejonizowaną zawierającą badane związki poddano oczyszczaniu w łącznym procesie fotoliza i ozonowanie. Wprowadzenie ozonu do reaktora z opóźnieniem czasowym w stosunku do naświetlania miało za zadanie umożliwić porównanie efektywności pojedynczego procesu naświetlania oraz procesu łącznego naświetlania i ozonowania. Wyniki badań przedstawiono na rysunku 2. Zaobserwowano, że stopień rozkładu zarówno 17 β -estradiolu, jak i 17 α -etynyloestradiolu po dodaniu do reaktora ozonu nie zwiększył się, natomiast w przypadku bisfenolu A po dołączeniu

ozonowania stopień rozkładu związku wynosił ponad 75% (wzrost o ok. 20%). Następnie pomimo dalszego naświetlania roztworu stężenie związku utrzymywało się na zbliżonym poziomie. Wyniki uzyskane dla 17 β -estradiolu i 17 α -etynyloestradiolu dowodzą, że efekt synergiczny działania różnych procesów nie zawsze jest obserwowany. Należy jednak zaznaczyć, że skuteczność rozkładu estrogenów była już wysoka w pojedynczym procesie fotolizy. Jednak można było zakładać, że po dodaniu ozonu związki te zostaną całkowicie usunięte. Także Esplugas i in. w pracy [12] nie zaobserwowali efektu synergii przy zastosowaniu różnych kombinacji procesów utleniania (O₃/H₂O₂, UV/O₃ i O₃/UV/H₂O₂) w przypadku eliminacji fenolu z roztworów wodnych. Może to wynikać z faktu, że efektywność procesu utleniania zależy od wielu czynników, takich jak na przykład odczyn i skład fizykochemiczny roztworu, stężenie usuwanej substancji czy też właściwości samego reagenta [13].

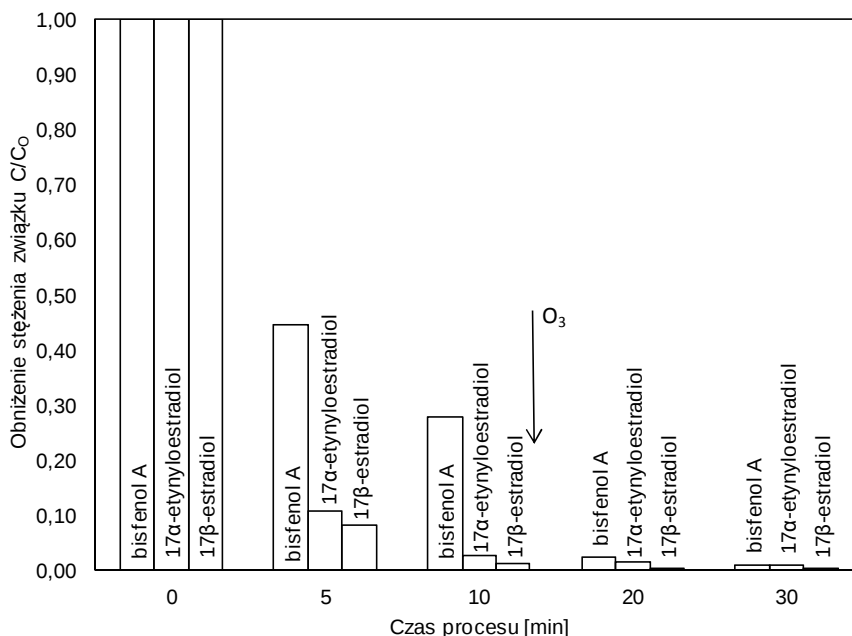


Rys. 2. Wpływ czasu naświetlania na obniżenie stężenia EDCs w łącznym procesie fotolizy i ozonowania wody zdejonizowanej

Fig. 2. The influence of the radiation time on EDCs decomposition in a combined process of photolysis and ozonation of the deionized water

W końcowej części badań oczyszczaniu poddano rzeczywisty odpływ ścieków (rys. 3). Otrzymane wyniki dowodzą, że w przypadku 17 β -estradiolu oraz 17 α -etynyloestradiolu również dla rzeczywistego odpływu ścieków nie zaobserwowano efektu synergicznego działania różnych procesów. Natomiast po wprowadzeniu ozonu do reaktora stężenie bisfenolu A obniżyło się do bardzo wysokiego poziomu ok. 98% (wzrost o ok. 40%).

Obserwowany wyższy stopień rozkładu bisfenolu A dla rzeczywistego odpływu ścieków w porównaniu do wody zdejonizowanej (rys. 2) może wynikać z faktu, że w ściekach po biologicznym oczyszczaniu mogły być obecne substancje chemiczne wykazujące podobne działanie do fotosensybilizatorów wspomagające proces utleniania. Zjawisko to zostało opisane przez Neamtu i Frimmela w pracy [14]. Fotosensybilizatory to związki chemiczne posiadające zdolność pochłaniania energii promieniowania elektromagnetycznego i przekazywania jej innym substancjom biorącym udział w reakcjach fotochemicznych. Prace w tym zakresie wymagają jednak kontynuacji.



Rys. 3. Wpływ czasu naświetlania na obniżenie stężenia EDCs w łącznym procesie fotolizy i ozonowania rzeczywistego odpływu ścieków

Fig. 3. The influence of the radiation time on EDCs decomposition in a combined process of photolysis and ozonation of the real effluent

Wnioski

Określono, że zarówno zastosowanie procesu UV, jak i UV/O₃ umożliwiło osiągnięcie zbliżonych stopni rozkładu dla 17β-estradiolu oraz 17α-etynyloestradiolu. Rozkład związków następował w bardzo krótkim czasie trwania procesów. W przypadku eliminacji estrogenów dodawanie ozonu do układu oczyszczania nie jest jednak konieczne. Estrogeny pomimo zastosowania złożonego procesu oczyszczania nie zostały kompletnie usunięte. Nie zaobserwowano także wyraźnych różnic pomiędzy oczyszczanymi roztworami (woda zdejonizowana, odpływ rzeczywisty). W przypadku bisfenolu A wykazano, że łączne wykorzystanie naświetlania i ozonowania jest korzystniejsze niż stosowanie pojedynczego procesu fotolizy. Rozkład bisfenolu A podczas oczyszczania odpływu rzeczywistego

był wyższy niż w przypadku wody zdejonizowanej. Prawdopodobnie związane jest to z obecnością w odpływie rzeczywistym ścieków, tzw. fotosensibilizatorów, które wspomagają proces rozkładu bisfenolu A. Prace w tym zakresie wymagają jednak kontynuacji w celu identyfikacji substancji wspomagających lub hamujących proces utleniania małocząsteczkowych mikrozanieczyszczeń. Niezbędne będzie przeprowadzenie szeregu eksperymentów z wykorzystaniem modelowego odpływu ścieków.

Literatura

- [1] Liu ZH, Kanjo Y, Mizutani S. *Sci. Total Environ.* 2009;407:731-748. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2008.08.039.
- [2] Campbell CG, Borglin SE, Green FB, Grayson A, Wozei E, Stringfellow WT. *Chemosphere.* 2006;65:1265-1280. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2006.08.003.
- [3] Snyder SA, Keith TL, Verbrugge DA, Snyder EM, Gross TS, Kannan K, et al. *Environ Sci Technol.* 1999;33:2814-2820. DOI: 10.1021/es981294f.
- [4] Hai FI, Li X, Price WE, Nghiem LD. *Bioresour Technol.* 2011;102:10386-10390. DOI: 10.1016/j.biortech.2011.09.019.
- [5] Tadkaew N, Hai FI, McDonald JA, Khan SJ, Nghiem LD. *Water Res.* 2011;45:2439-2451. DOI: 10.1016/j.watres.2011.01.023.
- [6] Pereira VJ, Galinha J, Crespo MT, Crespo JG. *Sep Purif Technol.* 2012;95:89-96. DOI: 10.1016/j.seppur.2012.04.013.
- [7] Zhang Z, Feng Y, Liu Y, Sun Q, Gao P, Ren N. *J Hazard Mater.* 2010;181:1127-1133. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.05.132.
- [8] Matejczyk M, Zalewski P. *Kosmos. Probl Nauk Biol.* 2011;290-291:17-32.
- [9] Perkowski J, Kos L. *Zastosowanie ozonu.* Łódź: Polska Akademia Nauk; 2005.
- [10] Stuer-Lauridsen F, Birkved M, Hansen LP, Holten Lützhøft H-C, Halling-Sørensen B. *Chemosphere.* 2000;40:783-793. DOI: 10.1016/S0045-6535(00)00152-1.
- [11] Toyama Y, Suzuki-Toyota F, Maekawa M, Ito C, Toshimori K. *Archives Histol Cytol.* 2004;67:373-381. DOI: 10.1067/aohc.67.373.
- [12] Esplugas S, Gimenez J, Contreras S, Pascual E, Rodriquez M. *Water Res.* 2002;36:1034-1042. DOI: 10.1016/S0043-1354(01)00301-3.
- [13] Gottschalk C, Libra JA, Saupe A. *Ozonation of Water and Wastewater. A Practical Guide to Understanding Ozone and its Application.* New York: Wiley-VCH; 2000.
- [14] Neamtu M, Frimmel FH. *Water Res.* 2006;47:3745-3750. DOI: 10.1016/j.watres.2006.08.019.

COMPARATIVE STUDIES ON ELIMINATION OF SELECTED ESTROGENS AND XENOESTROGENS BY UV AND UV/O₃ PROCESSES

¹ Institute of Water and Wastewater Engineering, Silesian University of Technology, Gliwice

Abstract: The presence of organic micropollutants, especially endocrine disrupting compounds (EDCs) in surface waters is a potential threat to the health and life of living organisms, including humans. Dangerous biological activity of these compounds (including their toxicity) and high biodegradation resistance leads to investigations on their removal in the conventional and unconventional processes of water purification and sewage treatment, such as UV and UV/O₃. Based on the frequent reports in literature, studies on the elimination efficiency of 17 β -estradiol (E2), 17 α -ethinylestradiol (EE2) and bisphenol A (BPA) from real urban wastewater effluents by means of photolysis (UV) and photolysis with ozonation (UV/O₃) processes were undertaken. The obtained results were juxtaposed in terms of the efficiency of these compounds elimination from deionized water. It was established that both process, UV and the combination of UV/O₃ resulted in high level of 17 β -estradiol and 17 α -ethinylestradiol decomposition. Even very short duration of the processes were sufficient for decomposition of the compounds. However, bisphenol A elimination efficiency differed depending on the chemical composition of the solution and kind of the investigated processes. It was indicated that the combination of photolysis and ozonation led to the highest level of compound decomposition.

Keywords: micropollutants elimination, EDCs, bisphenol A, 17 β -estradiol, 17 α -ethinylestradiol, wastewater effluent, photolysis, photolysis with ozonation

Adam HAŁAT¹, Renata KĘDZIOR¹, Dawid GRZESIAK¹ i Józef GŁOWIŃSKI¹

ANALIZA TERMICZNA KOMPOZYTU POLIPROPYLENOWEGO WZMOCNIONEGO WŁÓKNEM SZKLANYM

THERMAL STABILITY IN THE OXIDISING ATMOSPHERE OF POLYPROPYLENE COMPOSITE STRENGTHENED WITH GLASS FIBRE

Abstrakt: Sprawdzano doświadczalnie wrażliwość kompozytu polipropylenu, w postaci maty o niskiej gęstości upakowania, na działanie podwyższonej temperatury. Wrażliwość oceniano, analizując wpływ atmosfery o różnej zawartości tlenu na temperaturę początku rozkładu kompozytu polipropylenu z włóknem szklanym o składzie zbliżonym do 45/55. Stwierdzono, że w atmosferze powietrza początkowa temperatura rozkładu wynosi ok. 200°C. Obniżenie stężenia tlenu w atmosferze do ok. 2% powoduje wzrost temperatury rozkładu kompozytu do ok. 240°C. Produkty rozkładu zidentyfikowano w kondensacie oraz ekstrakcie kompozytu w chlorku metylenu. Oszacowana szybkość rozkładu umożliwia przeprowadzanie analizy bezpieczeństwa procesu przetwarzania kompozytu.

Słowa kluczowe: kompozyt polipropylenowy, stabilność termiczna, rozkład termiczno-oksydacyjny, temperatura rozkładu

Wprowadzenie

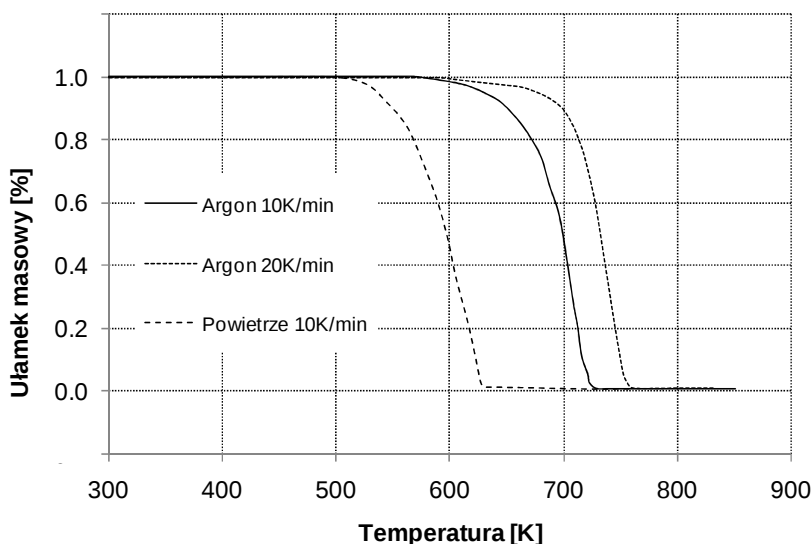
Polipropylen jest użytkowany z reguły w temperaturze do 100°C. Jego przetwórstwo ma jednak miejsce w podwyższonej temperaturze. W operacji tej należy unikać temperatury przekraczającej 200°C, rozpoczyna się wtedy bowiem powolny proces degradacji polimeru. Przyjmuje się, że w temperaturze powyżej 300°C biegnie już dość szybka piroliza materiału polimerowego; powstają lotne produkty, z których większość jest palna. Duży wpływ na mechanizm i szybkość destrukcji wywiera tlen. Mieszanina wywiązujących się składników palnych z tlenem może ulec zapłonowi i tym samym dostarczyć energię do dalszej pirolizy oraz palenia się polimeru. Destrukcji i zapłonowi produktów rozkładu sprzyja postać materiału; silnie porowate ulegają zapłonowi pod wpływem mniejszej energii.

Wspólną cechą większości związków organicznych jest ich mała stabilność termiczna. W podwyższonej temperaturze mają one tendencję do rozkładu; mniejsze fragmenty połączeń łatwo wędrują do fazy gazowej. Dodatkowo, prawie wszystkie związki organiczne zawierają wiązanie C-H i ulegają reakcji z tlenem: powolnej z tlenem atmosferycznym, szybszej w warunkach podwyższonej temperatury. Pierwszym etapem tej autooksydacji jest powstawanie wodoronadtlenków, niezwykle reaktywnych połączeń, mogących zapoczątkowywać niepożądane zachowania się substancji organicznych, w tym daleko idący rozkład czy inicjowanie palenia się [1, 2]. Proces utleniania zachodzi podobnie w fazie gazowej (te same drogi utleniania) [3]. Złożoność zachodzących przemian świadczy o różnorodności produktów utleniania oraz heterogeniczności reakcji już przy stosunkowo niskiej temperaturze 80-150°C [4-6].

¹ Instytut Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych, Politechnika Wrocławska, ul. M. Smoluchowskiego 25, 50-372 Wrocław, tel. 71 320 34 40, email: adam.halat@pwr.edu.pl

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

Podatność tworzywa na zapalenie się (palenie) wyznacza indeks tlenowy [7]. Jest on określany przez oznaczenie minimalnego stężenia tlenu w azocie, przy którym tworzywo ulega zapłonowi i obserwowane jest stałe palenie się badanej próbki. W podwyższonej temperaturze wskaźnik tlenowy ma niższą wartość. Im wyższa wartość indeksu tlenowego, tym materiał jest trudniej zapalny; jeśli jest mniejsza od 21 - materiał jest palny, między 21 i 28 - samogasnący, powyżej 28 - niepalny. Polipropylen ma tę wartość w granicach 17-29. Tworzywo na podstawie polipropylenu badane w tej pracy jest wzmocnione włóknem szklanym. W analizie termograwimetrycznej polipropylenu, przy różnej szybkości ogrzewania w atmosferze argonu, można zauważyć, że zwiększona szybkość ogrzewania powoduje przesunięcie temperatury początku rozkładu w kierunku jej wyższej wartości [8]. Przesunięcie to jest spowodowane przez krótszy czas osiągnięcia podanej temperatury i jest wyraźnie widoczne na termogravimetrycznych krzywych przedstawionych na rysunku 1.



Rys. 1. Krzywa termogravimetryczna podczas ogrzewania polipropylenu w atmosferze argonu dla różnych szybkości ogrzewania [8]

Fig. 1. Thermogravimetric curves of the polypropylene heated in argon and in air at various heating rate [8]

Zmiana atmosfery próbki z argonu na powietrze powoduje obniżenie temperatury rozkładu o kilkadziesiąt stopni przy innych stałych parametrach. W omawianym przypadku temperatura początku pirolizy utleniającej ma miejsce w ok. 235°C. Podobną wartość temperatury wykazano w pracy [9], gdzie porównywano zachowania próbki polipropylenu z włóknem konopnym w atmosferze powietrza z szybkością ogrzewania 10 K/min. Stwierdzono, że kompozyt zawierający 30% mas. włókna konopnego jest stabilniejszy termicznie od stosowanych włókien oraz od czystego polipropylenu. Temperatura początku degradacji praktycznie była taka sama, jednak największą szybkość rozkładu czystego polipropylenu obserwowano w temperaturze 338°C, zaś kompozytu w temperaturze

360-380°C. Tak zaskakujące zachowanie wymaga lepszego zrozumienia w celu opracowania optymalnego i bezpiecznego wytwarzania tego typu materiałów kompozytowych [9].

Metodologia pomiarów

W badaniach użyto kompozytu na osnowie polipropylenu zawierającego ok. 55% mas. włókna szklanego. Kompozyt był formowany igłowo bez użycia dodatków sklejących. Według informacji literaturowych, kompozyt wzmocniony włóknem szklanym (30% włókna) ma zbliżoną temperaturę topnienia do temperatury czystego polipropylenu [2].

Próbki kompozytu PP/GF (45/55) o masie ok. 50 mg w postaci drobnych wiórków ogrzewano od temperatury pokojowej z szybkością 5 K/min w kalorymetrze NETZSCH STA 409C. Stosowano atmosferę beztlenową (argon), mieszaniny azotu z tlenem o zawartości tlenu 21, 11, 8 i 2% obj. oraz mieszaniny azotu z ditlenkiem węgla i tlenem o składzie 10% obj. CO₂ i 2% obj. O₂. Przepływ gazu wynosił około 50 cm³/min. Mierzono krzywe DTA, DTG i TG.

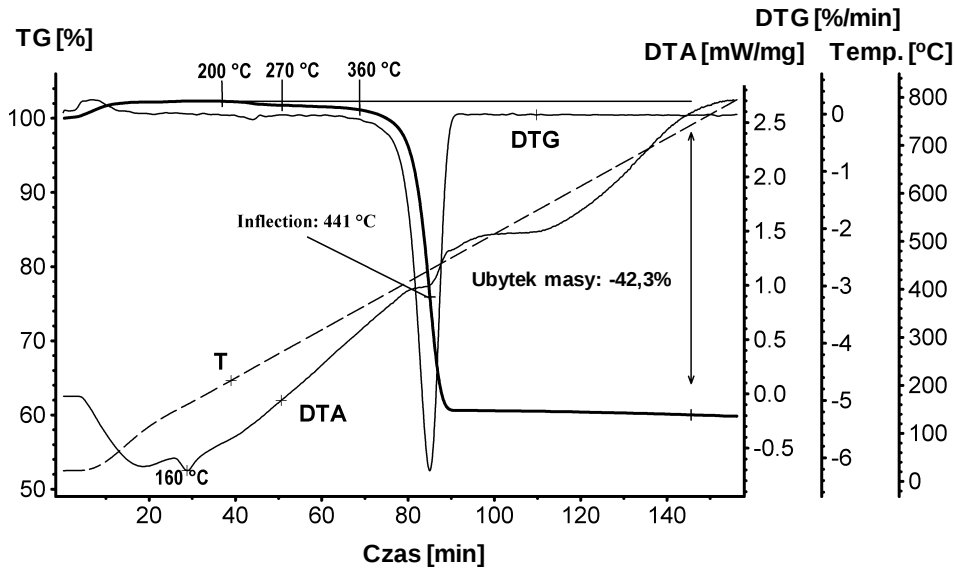
Badaniom poddano również płynną pozostałość z rozkładu kompozytu pobraną z pieca, w którym próbki kompozytu były ogrzewane w atmosferze powietrza do temperatury 215°C w cyklu: 35 s ogrzewania - zmiana próbki na nową, bez zmiany powietrza omywającego próbkę. Część produktów rozkładu polipropylenu jest zawarta w powietrzu, część zaś ulega skropleniu i jest odbierana w postaci ciekłej. Kondensat ten poddano analizie GC-MS. Taką samą analizę wykonano dla ekstraktu uzyskanego z kompozytu z użyciem chlorku metylenu. Ekstrakcję rozpuszczalnikową wykonano w aparacie Soxhleta; próbkę kompozytu o rozmiarach 20x70 mm poddano działaniu 100 cm³ rozpuszczalnika przez 24 godz. Po czym rozpuszczalnik odparowano, a pozostałość rozcieńczono chlorkiem metylenu do stężenia ok. 0,1% mas. Próbkę kondensatu również rozcieńczono do podobnego stężenia.

Analizę GC-MS wykonano na aparacie Hewlett-Packard (chromatograf gazowy HP 6890 sprzężony ze spektrometrem mas MSD 5973), wyposażonym w kolumnę kapilarną HP5MS. Identyfikację połączeń przeprowadzono na podstawie dostępnej biblioteki widm masowych.

Analiza DTA/DTG/TG

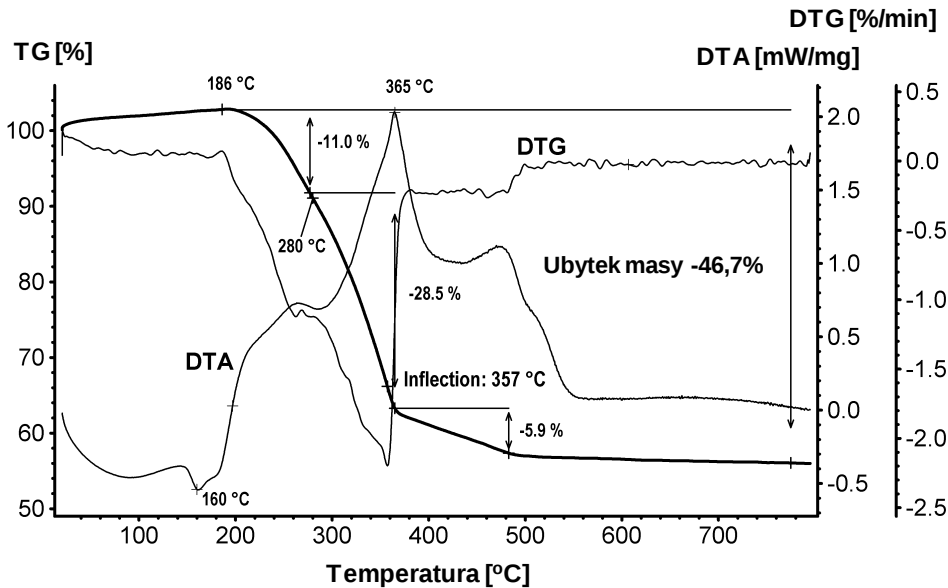
W badanych próbkach zmierzono zmiany masy (TG) oraz szybkość tych zmian (DTG) wraz ze wzrostem temperatury. Dokonano także pomiaru efektu cieplnego towarzyszącego grzaniu próbki (krzywa DTA). W pomiarach stosowano przepływ gazu inertnego (argonu), mieszaninę azotu z tlenem, a także ditlenku węgla ze zmienną zawartością tlenu.

Podczas ogrzewania kompozytu w atmosferze argonu w temperaturze ok. 160°C obserwowano endotermiczny efekt przemiany polimeru związany z jego topnieniem (rys. 2). W temperaturze 200°C kompozyt nie wykazuje oznak rozkładu. Dopiero w temperaturze 260-270°C uwidacznia się bardzo powolny ubytek masy. Znaczne przyspieszenie ubytku masy ma miejsce dopiero w temperaturze ok. 360°C. W temperaturze ok. 440°C następuje szybki rozkład polimeru. Całkowity ubytek masy próbki wynosi ok. 42% mas.



Rys. 2. Krzywe TG, DTG i DTA kompozytu PP/GF (45/55) w atmosferze argonu dla 5 K/min

Fig. 2. TG, DTG and DTA curves of PP/GF (45/55) composite under argon atmosphere at 5 K/min



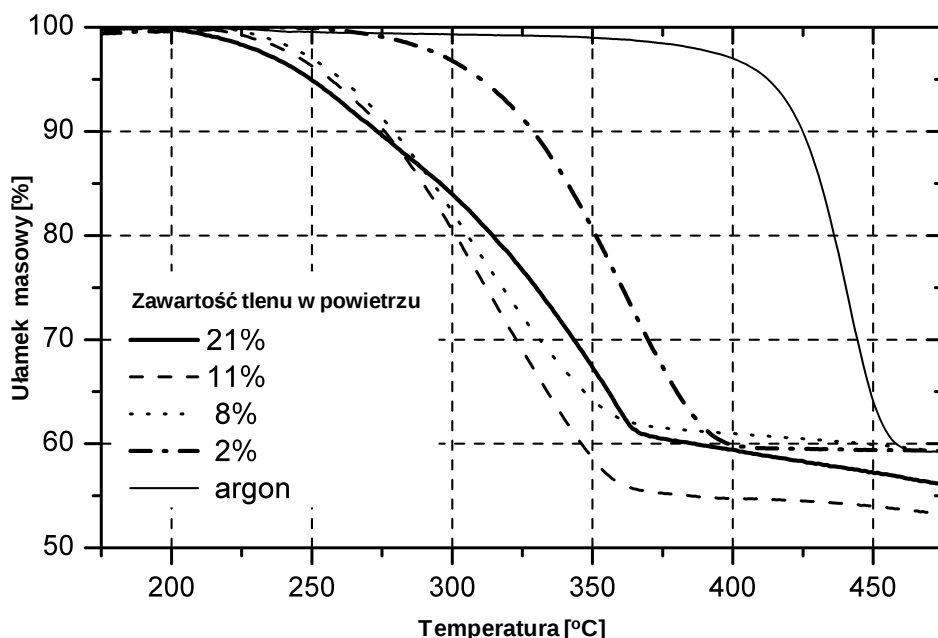
Rys. 3. Krzywe TG, DTG i DTA kompozytu PP/GF (45/55) w atmosferze powietrza

Fig. 3. TG, DTG and DTA curves of PP/GF (45/55) composite under air atmosphere

Dla analizowanych próbek stwierdzono w atmosferze powietrza (rys. 3):

- endotermiczny efekt w temperaturze ok. 160°C; związany z topnieniem tworzywa,
- powyżej 186°C następuje istotne przyspieszenie utraty masy; w temperaturze ok. 280°C jest już bliskie 11% mas.,
- maksimum szybkości rozkładu jest osiągane w temperaturze 357°C; w temperaturze ok. 365°C bardzo wyraźny efekt egzotermiczny, związany ze spalaniem się tworzywa,
- w temperaturze ok. 410°C ubytek masy wynosi ok. 42%, łączny ubytek masy wynosi ok. 46%, co odpowiada całkowitej zawartości masowej polimeru w kompozycie.

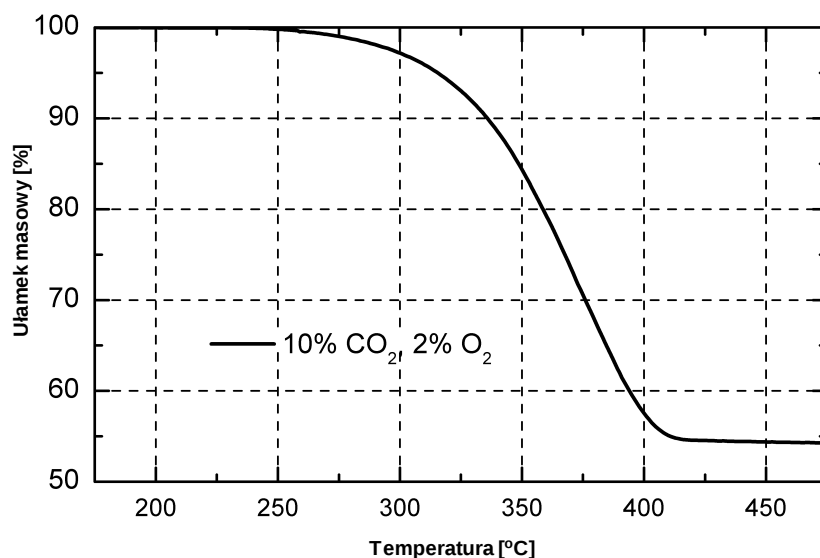
W dalszych pomiarach zbadano atmosferę o różnej zawartości tlenu w azocie. Na rysunku 4 przedstawiono ubytek masy próbek kompozytu.



Rys. 4. Krzywa termograwimetryczna kompozytu PP/GF (45/55) w atmosferze o różnej zawartości tlenu w azocie

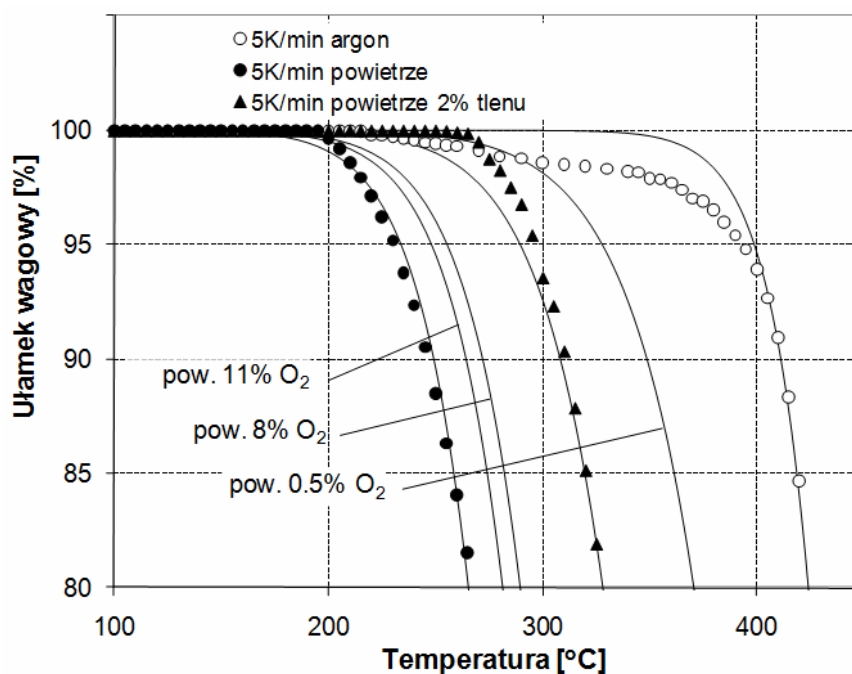
Fig. 4. Thermogravimetric profiles of PP/GF (45/55) in the atmosphere containing different oxygen concentration in nitrogen

Widoczna jest wyraźna zależność temperatury zapoczątkowania rozkładu od zawartości tlenu. Ze wzrostem zawartości tlenu temperatura rozkładu maleje, przy czym różnice w wartościach temperatury są niewielkie w atmosferach zawierających wystarczająco dużo tlenu (ponad kilkanaście procent). Znaczne podwyższenie temperatury uwidoczniło się przy obniżeniu zawartości tlenu do 2% obj. Temperatury rozkładu termicznego wynoszą ok. 200°C w powietrzu, 240-250°C przy 2% O₂ w N₂ i CO₂ oraz 260-270°C w argonie. Oddziaływanie ditlenku węgla na rozkład polimeru pokazano na rysunku 5, ilustrując krzywą ubytku masy kompozytu ogrzewanego w atmosferze: azotu, ditlenku węgla i tlenu.



Rys. 5. Krzywa termograwimetryczna PP/GF (45/55) w atmosferze: azot - dwutlenek węgla - tlen

Fig. 5. Thermogravimetric profiles of PP/GF (45/55) in the atmosphere nitrogen - carbon dioxide - oxygen



Rys. 6. Obliczone i eksperymentalne zmiany masy kompozytu polipropylenu w różnych atmosferach

Fig. 6. Calculated and experimental mass change of the polypropylene composite in various atmospheres

Podjęto próbę opisu obserwowanych zmian masy kompozytu podczas ogrzewania dla niskich wartości stopnia konwersji substancji organicznej, poniżej 0,2. Założono, że termiczny rozkład można opisać wyrażeniem na szybkość reakcji zerowego rzędu: $r_1 = k_1$, natomiast wpływ tlenu na szybkość reakcji wyrażeniem na szybkość reakcji rzędu pierwszego $r_2 = k_2[O_2]$. Stężenie tlenu odnosi się do jego zawartości w atmosferze otaczającej kompozyt, a sumaryczna szybkość ubytku masy polipropylenu w kompozycie opisana została jako suma szybkości reakcji r_1 i r_2 . Współczynniki proporcjonalności k_1 i k_2 mają następujące wymiary: k_1 [g polipropylenu/s], k_2 [g polipropylenu/ułamek molowy tlenu/s].

Założono, że stałe szybkości są zależne od temperatury zgodnie z równaniem Arrheniusa: $k = A \cdot \exp(-E/(R \cdot T))$. Doświadczalne dane użyto do oszacowania wartości parametrów A i E :

$$k_1 = 1,50 \cdot 10^{12} \exp(-204\,000/(8,314 \cdot T)) \quad (1)$$

$$k_2 = 2,74 \cdot 10^6 \exp(-92\,000/(8,314 \cdot T)) \quad (2)$$

Otrzymane wartości energii aktywacji są zbliżone do wartości otrzymanych w pracach [5, 8, 10] dla termicznego rozkładu polipropylenu oraz niższe niż w pracy [11]. Na rysunku 6 przedstawiono reaktywność kompozytu z uwzględnieniem otrzymanych zależności. Zastosowanie prostych zależności stosunkowo dobrze odtwarza wyniki doświadczalne.

Analiza GC-MS

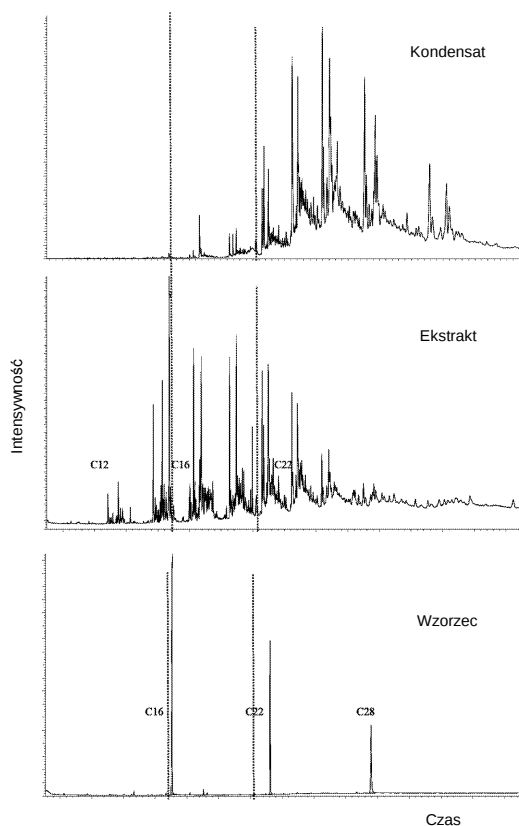
W celu uzyskania lepszego zrozumienia mechanizmu procesu zastosowano różne metody analityczne. W próbce ekstraktu zaobserwowano obecność związków z grupy nasyconych węglowodorów łańcuchowych o szerokim zakresie mas cząsteczkowych. Dominują węglowodory o liczbie atomów węgla od 15 do 24. Można także stwierdzić obecność węglowodorów C12-C14 oraz o łańcuchach powyżej 25 atomów węgla (rys. 7).

W destylacji kondensatu stwierdzono, że jest to mieszanina wysokowrzących związków o temperaturze wrzenia powyżej 325°C i temperaturze zapłonu 228°C (w tyglu otwartym). Mieszaninę tę poddano analizie w celu porównania z wynikami uzyskanymi podczas analizy ekstraktu. Próbkę kondensatu rozcieńczono chlorkiem metylenu do stężenia ok. 0,1% mas.

Stwierdzono (rys. 7):

- obecność związków z grupy nasyconych węglowodorów łańcuchowych,
- w odróżnieniu od wyniku z ekstraktem kompozytu, nie obserwowano węglowodorów o niższych masach cząsteczkowych od C17,
- dominują węglowodory o temperaturze wrzenia powyżej 350°C.

Wyniki analiz jednoznacznie wskazują, że kondensat jest już pozbawiony substancji o relatywnie niższych cząsteczkach. Substancje te ulegają utleniającemu rozkładowi termicznemu na drobniejsze fragmenty gromadzone w fazie gazowej.



Rys. 7. Chromatogramy kondensatu z rozkładu polipropylenu i ekstraktu z kompozytu

Fig. 7. Chromatograms of the condensate of the polypropylene degradation products and the composite extract

Podsumowanie wyników i wnioski

Poliolefiny są mniej stabilne termicznie od swoich odpowiednich monomerów. W atmosferze obojętnej sieciowanie polipropylenu rozpoczyna się w temperaturze około 160°C, degradacja, a więc zmniejszanie masy, w temperaturze 260-270°C. W badanym polimerze zarówno wiązania C-C, jak i wiązania C-H stosunkowo łatwo ulegają rozerwaniu, gdyż co drugi atom węgla jest atomem czwartorzędowym. Mechanizm destrukcji obejmuje pękanie wiązań C-C w przypadkowych miejscach łańcucha, prowadzące do rozpadu makrocząsteczki na fragmenty o różnej długości [7]. Potwierdzają to w pełni wyniki analiz GC-MS. W ekstrakcie kompozytu rozdzielono i zidentyfikowano mieszaninę węglowodorów od C12 do C26. W kondensacie mieszanina węglowodorów jest już pozbawiona węglowodorów C12-C22.

Zdecydowanie niekorzystnie na trwałość badanego kompozytu wpływa tlen zawarty w gazie omywającym kompozyt. Sprzyja on wymywaniu substancji organicznych

kompozytu, działa na nie utleniająco i równocześnie jest kluczowym składnikiem wytwarzanej mieszanki palnej stwarzającej zagrożenie pożarowo-wybuchowe.

Obniżenie stężenia tlenu w atmosferze jego przetwarzania powoduje podwyższenie temperatury zapoczątkowania rozkładu. W atmosferze powietrza temperatura ta wynosi ok. 200°C. Obniżenie zawartości tlenu w atmosferze do ok. 2% powoduje przesunięcie temperatury rozkładu maty do wartości ok. 240°C.

Podziękowania

Praca finansowana z dotacji Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego na działalność statutową Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej. Nr zlec. S40647/I-26/W3 pt. „Rozwój wybranych procesów technologicznych w celu poprawy ich bezpieczeństwa technicznego oraz zmniejszenia uciążliwości środowiskowej”.

Literatura

- [1] Mastalerz P. Textbook of Organic Chemistry. Wrocław: Chemistry Publishing House; 1996.
- [2] Sobczak R, Nitkiewicz Z, Koszkuł J. J Composites. 2002;3(8):343-349.
- [3] Pekalski A, Zevenbergen J, Pasman H, Lemkowitz S, Dahoe A, Scarlett B. J Hazard Mater. 2002;93(1):93-105. DOI: 10.1016/S0304-3894(02)00041-9
- [4] Verdu S, Verdu J. Macromolecules. 1997;30:2262-2267. DOI: 10.1021/ma960627v.
- [5] Achimsky L, Audouin L, Verdu J. Polym Degrad Stabil. 1997;57:231-240. DOI: 10.1016/S0141-3910(96)00167-X.
- [6] Rychly J, Matisova-Rychla L, Csmorova K, Achimsky L, Audouin L, Tcharkhtchi A, et al. Polym Degrad Stabil. 1997;58:269-274. DOI: 10.1016/S0141-3910(97)00057-8.
- [7] Janowska G, Przygocki W, Włochowicz A. Flammability of polymer and polymer materials. Warsaw: Scientific and Technical Publishing House; 2007.
- [8] Chan J, Balke S. Polym Degrad Stabil. 1997;57:135-149. DOI: 10.1016/S0141-3910(96)00160-7.
- [9] Pengfei N, Baoying L, Xiaoming W, Xiaojun W, Jie Y. J Reinf Plast Comp. 2011;30(1):36-44. DOI: 10.1177/0731684410383067.
- [10] Chrissafis K, Paraskevopoulos K, Stavrev S, Docoslis A, Vassiliou A, Bikiaris D. Thermochim Acta. 2007;465:6-17. DOI: 10.1016/j.tca.2007.08.007.
- [11] Zhiuning G, Tsuyoshi K, Iwao A, Masahoro N. Polym Degrad Stabil. 2003;80:269-274. DOI: 10.1016/S0141-3910(02)00407-X.

THERMAL STABILITY IN THE OXIDISING ATMOSPHERE OF POLYPROPYLENE COMPOSITE STRENGTHENED WITH GLASS FIBRE

Institute of Inorganic Technology and Mineral Fertilizers, Chemistry Faculty, Wrocław University of Technology

Abstract: Sensitivity of the polypropylene composite in the form of mat with low density of packing was checked experimentally to operation at increased temperature. The sensitivity was examined analyzing the impact of atmosphere with different oxygen content on the temperature of the beginning of degradation of the polypropylene composite with fiber glass with composition 45/55. It has been found that in the air atmosphere, the initial degradation temperature is about 200°C. Lowering the oxygen concentration in the atmosphere to approximately 2% results in increase of composite degradation temperature to ca. 240°C. Degradation products were identified in the condensate and in the extract of composite in methylene chloride. Rate of degradation was estimated which is allowing for a brief safety analysis.

Keywords: polypropylene composite, thermal stability, thermal-oxidizing degradation, temperature of degradation

Marta HUCULAK-MĄCZKA¹, Dariusz POPLAWSKI¹, Maciej KANIEWSKI¹
Ewelina KLEM¹ i Józef HOFFMANN¹

ANALIZA TERMICZNA MIESZANEK ZAWIERAJĄCYCH AZOTAN AMONU I ODPADOWĄ WEŁNĘ MINERALNĄ

THERMAL ANALYSIS OF AMMONIUM NITRATE AND WASTE ROCKWOOL MIXTURES

Abstrakt: Przedstawiono wyniki badań dotyczących możliwości ponownego wykorzystania odpadowej wełny mineralnej w formie mieszaniny z azotanem(V) amonu. Celem wykonanych analiz było zbadanie zachodzących w mieszanek przemian fizykochemicznych pod kątem ryzyka egzotermicznego rozkładu azotowego dodatku nawozowego. Porównano wyniki otrzymane w trakcie analizy mieszaniny azotanu(V) amonu oraz odpadowej wełny mineralnej w różnych proporcjach, a także wyniki uzyskane dla tych składników zbadanych osobno. Zastosowana wełna mineralna pochodziła z hydroponicznych upraw pomidora. Przed badaniem próbki wełny zostały poddane wysuszeniu i rozdrobnieniu. Do przeprowadzenia analizy zachodzących w badanym układzie przemian zastosowano różnicową analizę termiczną sprzężoną z termogravimetrią i spektrometrią mas (DTA-TG-MS). Otrzymane wyniki wskazują, że możliwe jest wykorzystanie mieszanek wełny mineralnej z azotanem amonu w rolnictwie. Przy doborze ich składu należy jednak uwzględnić stabilność termiczną takich preparatów.

Słowa kluczowe: azotan amonu, ogrodnicza wełna mineralna, analiza termiczna, nawozy

Wełna mineralna otrzymywana jest poprzez stapianie skał bazaltowych oraz dolomitów. Stopiona masa jest przekształcana we włókna o niewielkiej średnicy, które są następnie rozdmuchiwane [1, 2]. W trakcie formowania dodawane są lepiszcza, takie jak żywica fenolowo-formaldehydowa, pozwalające na dogodne kształtowanie produktu. Wśród innych dodatków wyróżnić można oleje impregnujące oraz środki powlekające. Łączna zawartość związków organicznych w wełnie wynosi 2-4% mas. Wełna mineralna jest używana głównie jako materiał izolacyjny oraz hydroponiczne podłoże pod uprawy ogrodnicze. Inertne zamienniki gleby zazwyczaj wymieniane są po każdym cyklu uprawowym w związku z pogorszeniem ich właściwości fizycznych po tym czasie. Pozwala to również ograniczyć rozprzestrzenianie się chorób roślin [3, 4]. Wełna mineralna nie jest substancją łatwą do utylizacji. Wciąż poszukuje się metod jej ponownego wykorzystania, gdyż po cyklu uprawowym wełna nadal zawiera pewne ilości składników odżywczych [5]. Rozważaną możliwością jest wykorzystanie mieszanki odpadowej wełny mineralnej z odpowiednią ilością nawozu, który stosowany jest przy określonych uprawach.

Azotan amonu jest substancją chemiczną o dużym znaczeniu praktycznym. Spośród nawozów azotowych jest on wytwarzany w największych ilościach [6]. Azot występuje w nawozie w dwóch formach - azotanowej, szybko działającej, oraz amonowej, zatrzymywanej w glebie i udostępnianej roślinie po dłuższym okresie. Stosowanie saletry amonowej wpływa na poprawę wielkości i jakości plonu oraz zwiększenie masy

¹ Instytut Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych, Politechnika Wrocławska, ul. M. Smoluchowskiego 25, 50-372 Wrocław, tel. 71 320 39 30, fax 71 328 04 25, email: jozef.hoffmann@pwr.edu.pl

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

nadziemnej części rośliny [7]. W celu zapewnienia optymalnej skuteczności nawożenia saletrę należy wymieszać z glebą. Jedną z wad azotanu amonu jest jego skłonność do wybuchowego rozkładu, która stanowi realne zagrożenie i musi być ściśle kontrolowana [8]. Przed zastosowaniem jakichkolwiek mieszanin azotanu amonu z innymi składnikami należy ze względów bezpieczeństwa zbadać wpływ tych dodatków na stabilność termiczną nawozu [9, 10].

Analiza termiczna pozwala na określenie przedziału temperaturowego, w którym w badanych materiałach zachodzą przemiany fizyczne lub chemiczne związane z efektami cieplnymi. Dzięki takim badaniom można stwierdzić, w jakiej temperaturze bezpiecznie przechowywać określone mieszaniny, aby nie stwarzać zagrożenia występowania niepożądanych przemian. Ponadto analiza termiczna pozwala ocenić, w jaki sposób badane materiały zmieniają swoje właściwości w zależności od stosunku masowego poszczególnych składników w badanych próbkach [11, 12].

Metodyka badań

W przeprowadzonych badaniach zastosowano azotan(V) amonu czystości nawozowej, dostarczony przez jednego z krajowych producentów nawozów azotowych, oraz wełnę mineralną po jednorocznej uprawie pomidora, wysuszoną na powietrzu i rozdrobnioną na sicie 0,4 mm. Przeprowadzono analizę próbek o masie 100,0 mg ($\pm 0,5$ mg) oraz składzie: 20 mg azotanu(V) amonu, 80 mg wełny mineralnej (próbka WM80AN20) oraz w odwrotnych proporcjach (próbka WM20AN80). Przed pomiarem mieszanki zostały dokładnie utarte w moździerzu w celu ujednoludzenia ich składu.

Pomiary zostały przeprowadzone przy zastosowaniu różnicowej analizy termicznej sprzężonej z termograwimetrią i spektrometrią mas (DTA-TG-MS). Użyto analizatora termicznego STA 449 F3 z termowagą oraz spektrometru masowego QMS 403 C firmy Netzsch. Zastosowano tygle pomiarowe z tlenku glinu o pojemności 0,3 cm³.

Badania składały się z kilku następujących po sobie etapów. Pierwszym było wygrzewanie pustego tygla do 800°C w celu usunięcia ewentualnych zanieczyszczeń oraz przeprowadzenie korekcji do 700°C w celu kompensacji efektów termicznych związanych z charakterystyką tygla. Następnie tygiel z próbką ogrzewano w piecu analizatora termicznego do temperatury 650°C z szybkością grzania 5°C/min w atmosferze powietrza syntetycznego o łącznym przepływie 60 cm³/min. Przed każdą korekcją oraz pomiarem właściwym następowało trzykrotne opróżnianie komory pieca z gazów i napełnianie jej powietrzem syntetycznym.

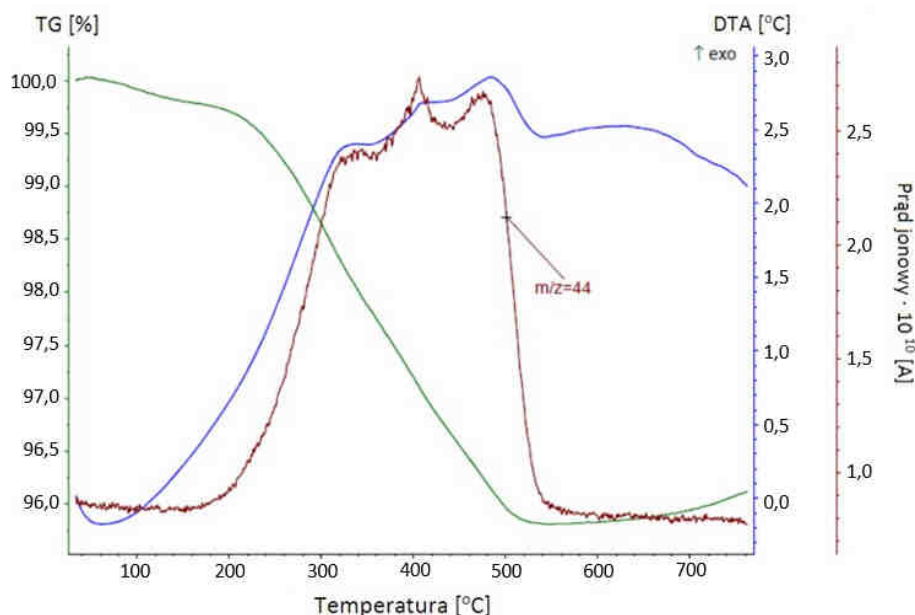
Do celów porównawczych zbadano również próbkę 100,0 mg ($\pm 0,5$ mg) azotanu(V) amonu oraz próbkę 100,0 mg ($\pm 0,5$ mg) odpadowej wełny mineralnej przy zastosowaniu tych samych metod pomiarowych. Wyniki przeanalizowano z użyciem profesjonalnego oprogramowania komputerowego dostarczonego przez producenta urządzeń pomiarowych.

Omówienie wyników badań

Celem przeprowadzonych badań było zbadanie możliwości ponownego wykorzystania w nawożeniu odpadowej wełny mineralnej pochodzącej z uprawy pomidorów. Zbadano właściwości termiczne wełny mineralnej w mieszance z azotanem amonu. Azotan amonu, jako związek stosowany w nawożeniu do zaopatrywania roślin w niezbędny dla nich azot,

może ulegać gwałtownemu rozkładowi w kontakcie z różnymi związkami organicznymi [13]. W celu uniknięcia niepożądanych egzotermicznych reakcji niezbędne było zbadanie wpływu zawartych w wełnie mineralnej lepiszczy na rozkład azotanu amonu.

Na rysunku 1 zaprezentowano wynik analizy termicznej odpadowej wełny mineralnej, natomiast rysunek 2 przedstawia wynik pomiaru przeprowadzonego dla azotanu(V) amonu. Obie analizy wykonane były w celu ustalenia optymalnego przedziału temperaturowego badań dla wybranych mieszanin (WM80AN20 oraz WM20AN80).



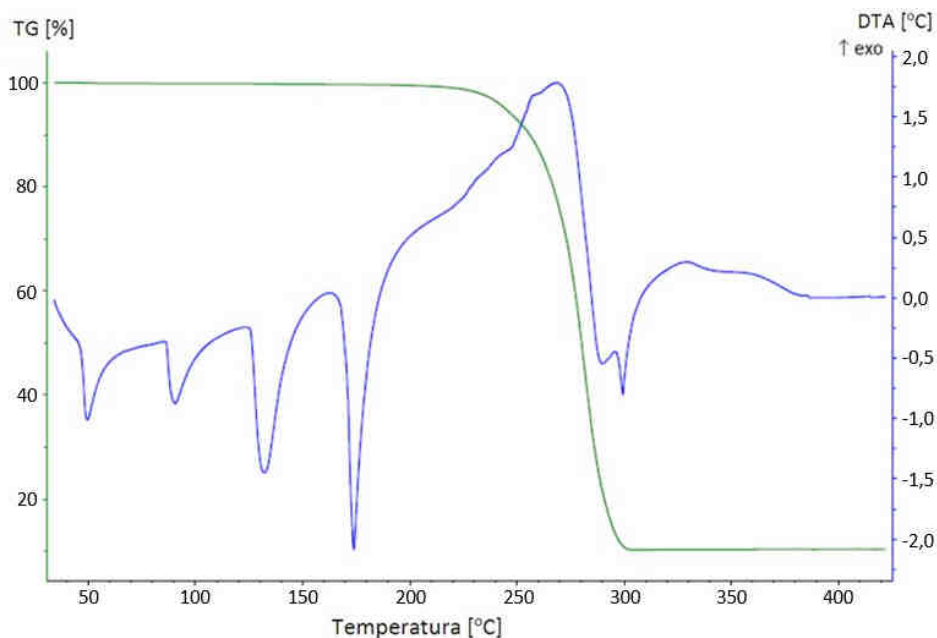
Rys. 1. Wyniki pomiaru DTA-TG próbki 100 mg wełny mineralnej oraz sygnał MS dla ditlenku węgla

Fig. 1. DTA-TG measurement results for a 100 mg sample of rock wool and MS signal for carbon dioxide

Pierwszy ubytek masy dla próbki wełny mineralnej obserwowany w przedziale 50-200°C związany jest z odparowującą wodą i nie przekracza 0,2% całkowitej masy próbki. Zaobserwowany spadek masy po przekroczeniu 230°C, któremu towarzyszy efekt egzotermiczny, pochodzi od reakcji utleniania organicznego lepiszcza. Zaobserwowany ubytek masy jest zgodny z typową zawartością związków organicznych w wełnie mineralnej i wynosi około 4%. Wykres MS dla ditlenku węgla ($m/z = 44$) oraz sygnał DTA jednoznacznie wskazują na spalanie lepiszcza z wydzielaniem ciepła. Rozkład dobiega końca w temperaturze nieco powyżej 500°C. Wzrost masy po przekroczeniu 650°C związany jest z utlenianiem grup krzemowych w wełnie. Powyżej tej temperatury nie obserwuje się żadnych istotnych przemian [14, 15].

Zbadana próbka azotanu amonu czystości nawozowej nie wykazała znaczących odstępstw od podawanych w literaturze właściwości termicznych tego związku. Na krzywej

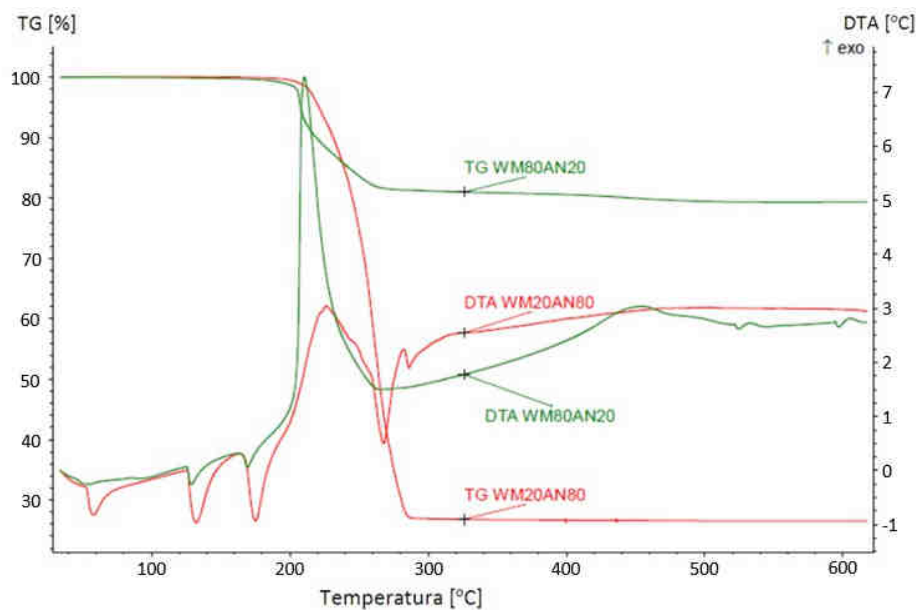
DTA przedstawionej na rysunku 2 można zaobserwować endotermiczne przemiany fazowe występujące kolejno w 46,8, 86,5, 126,0 oraz 169,8°C, a następnie egzotermiczny rozkład badanej próbki w zakresie temperatury od 230 do 300°C.



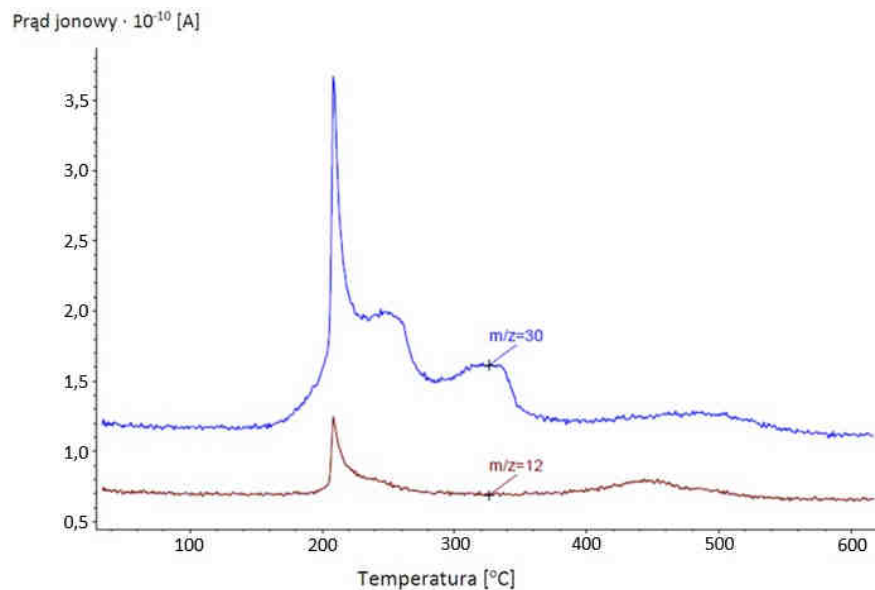
Rys. 2. Wyniki pomiaru DTA-TG próbki 100 mg nawozowego azotanu amonu

Fig. 2. DTA-TG measurement results for a 100 mg sample of a fertilizer grade ammonium nitrate

Wyniki analizy termicznej zbadanych mieszanin azotanu amonu z wełną mineralną przedstawiono na rysunku 3. Program temperaturowy dla tych badań został dobrany na podstawie wcześniejszych analiz. Po przeprowadzeniu analizy termicznej badanych próbek stwierdzono, że egzotermiczny rozkład zachodzi w nich gwałtowniej oraz w niższej temperaturze niż w przypadku czystych składników. Dla próbki WM80AN20 egzotermiczny rozkład rozpoczął się w 205,7°C i trwał aż do około 500°C. Można wyodrębnić dwa etapy egzotermicznego rozkładu badanej mieszaniny. Pierwszym etapem był rozkład azotanu amonu wraz z częścią organicznego lepiszcza, trwający do około 270°C, a następnie spalenie pozostałości związków organicznych z wełny po przekroczeniu 400°C. Próbkę wykazała więc obniżoną stabilność termiczną względem czystych składników, co świadczy o interakcji pomiędzy azotanem amonu a związkami organicznymi w wełnie mineralnej. W próbce WM20AN80 zaobserwowane przemiany występowały w zbliżonych przedziałach temperatury, początek rozkładu nastąpił w 204,3°C. Można było jednak zauważyć dominację rozkładu azotanu amonu nad rozkładem lepiszcza oraz mniejszą gwałtowność reakcji egzotermicznej.



Rys. 3. Wyniki pomiaru DTA-TG próbek badanych mieszanin azotanu amonu z wełną mineralną
Fig. 3. DTA-TG measurement results for a samples of ammonium nitrate and rock wool mixtures



Rys. 4. Sygnały MS dla węgla oraz tlenków azotu w produktach rozkładu próbki WM80AN20
Fig. 4. MS signals for carbon and nitrogen oxides in products of decomposition of WM80AN20 sample

Efekt ten prawdopodobnie związany był z mniejszą ilością organicznego lepszczu w próbce, która była niewystarczająca, aby w reakcji z azotanem amonu wywołać tak silny efekt egzotermiczny jak w przypadku próbki WM80AN20.

W celu dokładniejszej interpretacji uzyskanych wyników sporządzono wykresy MS z sygnałami dla węgla ($m/z = 12$), pochodzącego z ditlenku węgla powstającego w trakcie rozkładu organicznego lepszczu, oraz dla tlenków azotu ($m/z = 30$), powstających podczas rozkładu azotanu amonu (rys. 4). W przypadku obu zbadanych mieszanin sygnały MS były jakościowo podobne i występowały w zbliżonym zakresie temperatury. W związku z tym, dla przykładu, przedstawiono jedynie sygnały z jednego pomiaru dla próbki WM80AN20. Można zauważyć, że powyżej 200°C w produktach obserwowanej reakcji egzotermicznej obecne są zarówno tlenki azotu, jak i ditlenek węgla. Potwierdza to jednoczesny rozkład azotanu amonu i lepszczu zawartego w węglu mineralnej.

Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że wzajemne oddziaływanie azotanu amonu oraz lepszczu z inertnej wełny mineralnej powoduje wzrost gwałtowności oraz obniżenie temperatury początku egzotermicznego rozkładu azotanu amonu. Zaobserwowane przemiany egzotermiczne w zbadanych mieszkankach występują w niższej temperaturze niż rozkład każdego ze składników osobno, co świadczy o wyraźnym efekcie synergetycznym. Prawdopodobnie azotan amonu jako silny utleniacz powoduje spalanie organicznego lepszczu w temperaturze powyżej 200°C. Fakt ten może powodować zagrożenie bezpieczeństwa przy niewłaściwym użytkowaniu oraz magazynowaniu tego typu mieszanin. Nie można jednak wykluczyć możliwości bezpiecznego wykorzystania mieszanin o innych proporcjach masowych, co stanowi podstawę do dalszych badań. Oznacza to, że, dobierając odpowiednie proporcje w takich mieszkankach, nie można kierować się jedynie zapotrzebowaniem pokarmowym roślin na składniki zawarte w nawozie. Należy również wziąć pod uwagę kwestie bezpieczeństwa związane z destabilizującym wpływem lepszczu z wełny mineralnej na azotan amonu.

Literatura

- [1] Brown RC. Indoor Built Environ. 1994;3:237-247. DOI: 10.1177/1420326X9400300410.
- [2] Hoffmann K, Huculak-Mączka M, Justyniarski A, Kaniewski M. Proc ECOpole. 2013;7(2):587-591. DOI: 10.2429/proc.2013.7(2)077.
- [3] Acuna RA, Bonachela S, Magan JJ, Marfa O, Hernandez JH, Caceres R. Scientia Horticulturae. 2013;160:139-147. DOI: 10.1016/j.scienta.2013.05.031.
- [4] Torrellas M, Anton A, Lopez JC, Baeza EJ, Parra JP, Munoz P, et al. Int J Life Cycle Assess. 2012;17:863-875. DOI: 10.1007/s11367-012-0409-8.
- [5] Hoffmann K, Huculack-Mączka M, Justyniarski A, Kaniewski M. Ecol Chem Eng A. 2013;20(7-8):827-832. DOI: 10.2428/ceea.2013.20(07)076.
- [6] Gorlach E, Mazur T. Chemia rolna. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 2002.
- [7] Bobrownicki W, Pawlikowski S. Technologia związków azotowych. Warszawa: WNT; 1974.
- [8] PN-C-87054:2000 Nawozy sztuczne. Prosty nawóz azotowy o wysokiej zawartości azotu zawierający azotan amonu. Saletra amonowa. <http://sklep.pkn.pl/pn-c-87054-2000p.html>.
- [9] Kiiski H. Properties of ammonium nitrate based fertilisers [PhD Thesis]. Helsinki: University of Helsinki; 2009. <https://helda.helsinki.fi/bitstream/handle/10138/21085/property.pdf?sequence=1>.
- [10] Najlepsze Dostępne Techniki (BAT) - Wytyczne dla Branży Chemicznej w Polsce, Przemysł Wielkotonazowych Chemikaliów Nieorganicznych, Amoniak, Kwasów i Nawozów Sztucznych, 13-75, 98-111, Warszawa: Ministerstwo Środowiska; 2005. [https://ippc.mos.gov.pl/ippc/custom/nawozy_II\(1\).pdf](https://ippc.mos.gov.pl/ippc/custom/nawozy_II(1).pdf).

- [11] Kaljuvee T, Rudjak I, Edro E, Trikkel A. J Therm Anal Calorim. 2009;97:215-221. DOI: 10.1007/s10973-009-0263-5.
- [12] Kissinger HE. Analytical Chemistry vol. 37. Washington: National Bureau of Standards; 1957.
- [13] Popławski D, Hoffmann J, Grzesiak D, Kędzior R, Hałat A, Falewicz P. Przem Chem. 2013;92(12):2158-2161.
- [14] Sjöström J, Jansson R. 15th International Conference on Experimental Mechanics. Paper 2846. Portugal 22-27 July 2012. https://www.researchgate.net/publication/259357652_MEASURING_THERMAL_MATERIAL_PROPERTIES_FOR_STRUCTURAL_FIRE_ENGINEERING.
- [15] Moesgaard M, Pedersen HD, Yue YZ, Nielsen ER. J Non-cryst Sol. 2007;353:1101-1108. DOI: 10.1016/j.jnoncrsol.2006.12.026.

THERMAL ANALYSIS OF AMMONIUM NITRATE AND WASTE ROCKWOOL MIXTURES

Institute of Inorganic Technology and Mineral Fertilizers, Chemistry Faculty, Wrocław University of Technology

Abstract: Rockwool, properly formed into blocks or slabs, is often used as a base for plant cultivation. Garden rockwool has good anti-pathogen properties and its advantages are: possibility of controlling pH, moisture and temperature of the ground. Recycling of a waste garden rockwool is currently difficult and there is no good method to deal with it after a completed crop cycle. Physical and chemical properties of wool change during subsequent cycles of cultivation, so before its re-use regeneration or enrichment is recommended. The results of studies on the re-use of waste mineral wool in the form of a mixture with ammonium nitrate are presented. The main objective of the research was to study how properties of the analyzed mixture change with temperature. It is important due to the possibility of unwanted, hazardous decomposition of nitrogen fertilizer additive. Results acquired from thermal analysis of ammonium nitrate, waste rockwool and the mixture of two were compared. Waste rockwool was assembled after a completed crop cycle of tomato plant. Before examination, every sample was dried and ground. Analysis was carried out using differential thermal analysis coupled with thermogravimetry and mass spectrometry (DTA-TG-MS). Obtained results confirm that it should be possible to utilize the examined enriched mixtures in agriculture. However, attention must be paid to the mixtures' thermal stability resulting from their composition.

Keywords: ammonium nitrate, garden rockwool, thermal analysis, fertilizers

Monika JAKUBUS¹, Agnieszka WOLNA-MARUWKA² i Joanna JORDANOWSKA³

ROLA PREPARATU ECO TABS™ W STABILIZACJI OSADÓW ŚCIEKOWYCH CZ. I: OCENA SKŁADU CHEMICZNEGO OSADÓW

ECO TABS™ PREPARATION ACTION IN STABILIZATION OF SEWAGE SLUDGE

PART I: ASSESSMENT OF CHEMICAL COMPOSITION OF SEWAGE SLUDGE

Abstrakt: Podczas oczyszczania ścieków komunalnych przy oddzielaniu części płynnej od stałej powstają osady ściekowe. W procesie oczyszczania ścieków powstaje osad wstępny w osadnikach wstępnych oraz biologiczny w osadnikach wtórnych. Te dwa typy osadów po zmieszaniu muszą podlegać procesowi stabilizacji. Proces stabilizacji jest jednym z ważniejszych elementów tzw. gospodarki osadowej, prowadzonej na terenie oczyszczalni ścieków, zmierzającym do poprawy właściwości osadów. W przypadku oczyszczalni ścieków komunalnych we Wrześni mieszane osady są tłoczone do otwartych komór fermentacyjnych (OKF), gdzie w warunkach psychrofilnych prowadzony jest proces fermentacji. W celu zwiększenia efektywności stabilizacji osadów z jednocześnie poprawą ich parametrów proponuje się stosowanie takich substancji, jak przykładowo Eco Tabs™. Zakłada się, że preparat może korzystnie wpływać na redukcję uwodnienia osadów oraz zawartość substancji biogennych, zmniejszając ich ilość. Celem pracy była ocena rzeczywistej efektywności technologii Eco Tabs™ we wzroście suchej masy oraz poprawie właściwości chemicznych osadów ściekowych podczas ich fermentacji. Założenie to zrealizowano w oparciu o doświadczenie prowadzone na terenie oczyszczalni ścieków komunalnych we Wrześni. Do osadów znajdujących się w OKF aplikowano co tydzień preparaty Eco Tabs™ przez 7 tygodni. Częstotliwość pobierania próbek osadów ściekowych do analiz była cotygodniowa. W zebranych materiale wykonano analizy dotyczące zawartości suchej masy, materii organicznej oraz makro- i mikroskładników. Oznaczenia wykonano w 3 powtórzeniach, a uzyskane dane poddano analizie statystycznej, przy której uwzględniono 2 czynniki: A - termin pobrania próbek do analiz oraz B - frakcja osadu. Najmniejsze istotne różnice obliczono metodą Tukeya przy poziomie istotności $\alpha \leq 0,05$. Biorąc pod uwagę uzyskane dane, można stwierdzić, że preparaty Eco Tabs™ miały słaby wpływ na właściwości chemiczne osadów ściekowych podczas procesu fermentacji. Ponadto należy zaznaczyć, że po pierwszej aplikacji opisywanego preparatu nastąpiło rozdzielanie całej masy osadów w OKF na 2 frakcje: lżejszą, znajdującą się w górnej części zbiornika, oraz cięższą - w dolnej. Badania ujawniły, że aplikacja Eco Tabs™ ani nie zwiększyła suchej masy osadów, ani nie obniżyła ilości substancji biogennych wyrażonych przez materię organiczną i takie składniki, jak: węgiel, azot, siarka czy fosfor. Porównując wartości określone dla osadów kontrolnych z tymi stwierdzonymi dla osadów poddanych aplikacji omawianego preparatu, przydatność technologii Eco Tabs™ w przeprowadzonym doświadczeniu należy uznać za małą.

Słowa kluczowe: osady ściekowe, stabilizacja, preparat Eco Tabs™, właściwości chemiczne

Wstęp

Efektem procesu oczyszczania ścieków komunalnych jest powstająca masa osadów ściekowych. Osady ściekowe generowane w oczyszczalniach ścieków wymagają

¹ Katedra Gleboznawstwa i Ochrony Gruntów, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, ul. Szydlowska 50, 60-656 Poznań, email: monja@up.poznan.pl

² Katedra Mikrobiologii Ogólnej i Środowiskowej, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, ul. Szydlowska 50, 60-656 Poznań, email: amaruwka@interia.pl

³ Przedsiębiorstwo Wodociągów i Kanalizacji we Wrześni Sp. z o.o., ul. gen. W. Sikorskiego 42, 62-300 Września, email: jordanoo@poczta.onet.pl

* Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'15, Jarnołtówek, 14-16.10.2015

unieszkodliwienia nie tylko z przyczyn prawnych, ale również praktycznych i estetycznych. Powstałe osady wstępne, jak również nadmierne są znacznie uwodnione, obciążone dużym ładunkiem związków organicznych, a także charakteryzują się obecnością chorobotwórczych bakterii, wirusów oraz pasożytów. Takie parametry osadów ściekowych nie gwarantują bezpieczeństwa środowiskowego po ich usunięciu z terenu oczyszczalni. Komunalne osady ściekowe, przeznaczone do przyrodniczego unieszkodliwienia, wymagają procesów przekształcenia, które zmniejszą zawartość wody, związków organicznych, zagniwalność osadu, likwidują patogeny oraz ograniczą jego aktywność chemiczną z zachowaniem jego wartości nawozowej. W celu poprawy właściwości osady podlegają różnym procesom przeróbki, które składają się na tzw. gospodarkę osadową czyszczalni ścieków. Jakubus [1] do podstawowych procesów przeróbki osadów ściekowych zalicza między innymi ich stabilizację, która może być realizowana na drodze fermentacji metanowej. Fermentacja metanowa jest złożonym procesem biochemicznym rozkładu substancji organicznej w warunkach beztlenowych przy udziale bakterii. Podczas niego wielkocząsteczkowe substancje organiczne rozkładane są do prostych związków chemicznych, głównie metanu (CH_4) i ditlenku węgla (CO_2) [2]. Według Mininni i in. [3], fermentacja metanowa wśród innych metod uważana jest za efektywną i przydatną technologię zagospodarowania osadów ściekowych lub ich przygotowania do dalszej przeróbki. Proces ten gwarantuje korzystne zmiany we właściwościach fizykochemicznych tego typu odpadu, wyrażone zmniejszeniem podatności na zagniewanie, obniżoną lepkością, mniejszą liczbą patogenów, uzyskaniem konsystencji ziemistej przy jednoczesnym pozyskaniu biogazu [4]. Oczekuje się, że stabilizacja osadów ściekowych doprowadzi do zmniejszenia ich objętości i materii organicznej przy jednoczesnym wzroście suchej masy.

Z uwagi na znaczną czułość samego procesu, jak również szereg czynników wpływających na niego, uzyskanie powyższych efektów nie zawsze jest możliwe. Interesującą propozycję unormowania zmiennych warunków, a przede wszystkim poprawę parametrów osadów ściekowych oferuje technologia Eco TabsTM. Zgodnie z informacjami zamieszczonymi na stronie dystrybutora - firmy Eco Life System Sp. z o.o., preparat jest w pełni naturalny, a jego stosowanie wpisuje się w ogólnoswiatowe trendy praktyk pozostających w zgodzie z naturą. Technologia Eco TabsTM jest reklamowana jako bezpieczna, niskobudżetowa oraz prosta w użyciu. Treści zawarte w ulotkach informacyjnych wskazują na szerokie zastosowanie produktów Eco TabsTM, a mianowicie do użytku w oczkach wodnych, stawach, separatorach tłuszczu, oczyszczaniu ścieków w komunalnych oczyszczalniach, zakładach przemysłu spożywczego, restauracjach, hotelach oraz innych miejscach, gdzie przetwarzane są produkty spożywcze. Według dystrybutora, dozując produkty Eco TabsTM w warunkach oczyszczalni ścieków, uzyskuje się między innymi redukcję osadu nadmiernego, higienizację osadów ściekowych, likwidację odorów, poprawę takich parametrów, jak ChZT , BZT_5 czy zmniejszenie ładunku fosforu i azotu amonowego w ściekach.

Przytoczone powyżej informacje, jak wspomniano, pochodzą z materiałów zamieszczonych na stronie internetowej dystrybutora i należy je rozpatrywać w kategoriach reklamy, niepotwierdzonej wiarygodnymi badaniami naukowymi. Jednocześnie nie można *a priori* zakładać, że doniesienia tam zawarte odbiegają od rzeczywistości, tym bardziej, że Swiniarski [5] twierdzi, że preparaty Eco TabsTM stają się coraz popularniejsze na polskim rynku preparatów biologicznych oczyszczających ścieki i zanieczyszczone wody. Biorąc

pod uwagę fakt, że omawiane preparaty w głównej mierze oparte są na specyficznej kompozycji bakterii, ich aplikację do osadów ściekowych można potraktować jako pewnego rodzaju bioaugmentację. Jak podaje Montusiewicz [6], bioaugmentacja to praktyka wprowadzania wyspecjalizowanych szczepów mikroorganizmów do między innymi bioreaktorów. W systemach beztlenowych zapewnia wzrost szybkości przemian metabolicznych, rozkład związków złoŹonnych i opornych na biodegradację. Natomiast podczas fermentacji metanowej osadów ściekowych oczekuje się, że pod wpływem bioaugmentacji nastąpi zintensyfikowane uwalnianie związków biogennych.

Jednakże literatura przedmiotu, polska oraz zagraniczna, nie prezentuje badań z wykorzystaniem technologii Eco Tabs™. Chcąc wypełnić tę lukę, a jednocześnie ocenić rzeczywistą przydatność omawianego produktu, podjęto badania mające na celu zweryfikowanie wpływu zastosowanych preparatów Eco Tabs™ na wybrane parametry osadów ściekowych, podlegających procesowi fermentacji w otwartych komorach fermentacyjnych, znajdujących się na terenie komunalnej oczyszczalni ścieków.

Material i metody

Obiekt badań

Obiektem badań były osady pobierane z otwartej komory fermentacyjnej (OKF) znajdującej się na terenie mechaniczno-biologicznej oczyszczalni ścieków komunalnych we Wrześni (52,320°N i 17,579°E). Prezentowana oczyszczalnia posiada dwa ciągi technologiczne, na które składają się: sitopiaskowniki, osadnik wstępny, reaktory biologiczne, osadniki wtórne, pompownie recyrkulacji osadu, otwarte komory fermentacyjne oraz stacja mechanicznego zagęszczania i odwadniania osadów.

Otwarte komory fermentacyjne służą do stabilizacji beztlenowej powstającego na oczyszczalni osadu. Przewidziano stabilizację beztlenową osadu wstępnego (52 m³/d) mieszanego z zagęszczonym nadmiernym (23,3 m³/d) w łącznej ilości 75,3 m³/d. W otwartych komorach proces fermentacji przebiega w warunkach psychrofilnych przy zmiennej temperaturze osadu w ciągu roku. Przyjęto średnią temperaturę fermentacji równą 10°C, a minimalny czas trwania procesu 90 dni. W każdej komorze zainstalowane są dwa mieszadła zatapialne, wolnoobrotowe, śmigłowe.

Otwarte komory fermentacyjne zaprojektowano jako okrągłe zbiorniki żelbetowe, monolityczne, otwarte, wyniesione ponad teren, ocieplone. Średnica OKF-u w świetle ścian wewnętrznych wynosi 30 m, całkowita wysokość równa jest 6,8 m, w tym część walcowa ma wysokość równą 6,0 m. Dolna część komory ma postać stożka ściętego odwróconego o wysokości 0,8 m i podstawie o średnicy 1,0 m. Biorąc pod uwagę wysokość czynną 5,5 m, pojemność komór fermentacji zgodnie z projektem wynosi 6200 m³ - po 3100 m³ każda.

Założeniem badań było, że wspólna aplikacja produktu Eco Tabs™ Pond Tablets oraz Eco Tabs™ Eco Granular Shock umożliwi zlikwidowanie 5 m³ osadu oraz pozwoli uzyskać zawartość suchej masy na poziomie 8-10%. Aby osiągnąć zakładane cele, do osadów ściekowych znajdujących się w komorze fermentacyjnej jednorazowo codziennie aplikowano 15 sztuk Eco Tabs™ Pond Tablets i 15 sztuk Eco Tabs™ Eco Granular Shock. Doświadczenie trwało przez 7 tygodni w okresie wiosennym (14.04-9.06.2014). Już na początku eksperymentu, po pierwszej aplikacji preparatu Eco Tabs™, zaobserwowano

rozdział całej mieszaniny na 2 frakcje: cięższą - opadającą na dół zbiornika i lżejszą - unoszącą się w jego górnej części. W związku z tym do analiz pobierano próbki z obu frakcji jednocześnie, co realizowane było w cotygodniowych cyklach. Pobranie próbek odbywało się za pomocą czerpaka o pojemności 1000 cm³ na wysięgniku teleskopowym. Próbkę były pobierane zgodnie z normą PN-EN ISO 5667-13:2011 [7] z głębokości 1 m pod powierzchnią osadu (górna frakcja) oraz z dna komory (dolna frakcja).

Jednocześnie tydzień przed rozpoczęciem dodawania preparatów oraz 2 tygodnie po ich zakończeniu kontrolnie z komory fermentacyjnej pobrano do analiz próbki osadów ściekowych.

Charakterystyka produktu

Eco Tabs™ Pond Tablets oraz Eco Tabs™ Eco Granular Shock to wielofunkcyjne preparaty opracowane jako produkty stosowane do eliminowania odorów, zapobiegania korozji oraz aktywacji biologicznego rozkładu osadów organicznych w obecności bakterii tlenowych. Biopreparat Eco Tabs™ Pond Tablets ma postać tabletek o wadze 135 g. Według specyfikacji technicznej (www.ecolifesystem.com.pl) opisywany preparat zawiera inokulum wyspecjalizowanych szczepów niepatogennych bakterii tlenowych w ilości ponad 5 miliardów szczepów na gram produktu, a także mieszaninę nadwęglanu sodu, węglanu disodu, związku z nadtlenkiem wodoru (2:3), monohydrat laktozy i środek powierzchniowo czynny. Biopreparat Eco Tabs™ Eco Granular Shock ma postać proszku, umieszczonego w opakowaniach 250-gramowych.

Metody badań

W badanych próbkach osadów ściekowych określono suchą masę, materię organiczną oraz makro- i mikroskładniki. Oznaczenia suchej masy i materii organicznej wykonano zgodnie z powszechnie stosowanymi procedurami w szczegółowy sposób opisanymi w [8]. Zawartości ogólne makro- i mikroskładników zostały określone po wcześniejszej mineralizacji próbek w temperaturze 550°C przez 3 godziny. Pozostałości po spopieleniu rozpuszczono w 6 mol·dm⁻³ HCl. W tak przygotowanych roztworach metodą AAS oznaczono ilości wszystkich analizowanych mikroelementów oraz magnezu. Zawartość wapnia, potasu i sodu określono, wykorzystując metodę AES. Natomiast fosfor oznaczono spektrometrycznie po uprzednim wybarwieniu roztworów metawanadymianem amonu. Ilości siarki ogólnej w osadach ściekowych zostały określone według metody opisanej w [9]. Przy oznaczeniu węgla organicznego i azotu ogólnego posłużono się aparatem Vario Max CNS.

Statystyczne opracowanie danych

Wszystkie oznaczenia analizowanych parametrów w próbkach komunalnych osadów ściekowych wykonano w trzech powtórzeniach. Uzyskane dane zostały poddane analizie statystycznej w celu obliczenia NIR (Najmniejsza Istotna Różnica) metodą Tukeya na poziomie istotności $\alpha = 0,05$ dla czynników doświadczalnych oraz ich interakcji, gdzie czynnikiem A był termin pobrania próbek osadów do analizy ($n = 7$), a B - frakcja osadu ($n = 2$).

Wyniki

Osady ściekowe, będące naturalnym produktem oczyszczania ścieków komunalnych, stanowią wyzwanie nie tylko dla oczyszczalni ścieków, ale wszystkich jednostek samorządowych odpowiedzialnych za prawidłowo prowadzoną gospodarkę odpadową na danym terenie. Wynika to z Rozporządzenia Ministra Gospodarki z dnia 8 stycznia 2013 r. w sprawie kryteriów oraz procedur dopuszczania odpadów do składowania na składowisku odpadów danego typu [10], które z dniem 01.01.2016 r. wprowadza zakaz składowania nieprzetworzonych osadów ściekowych. Zmniejszenie uwodnienia czy poprawa parametrów chemiczno-sanitarnych osadów ściekowych są rutynowo i w różnym zakresie realizowane przez oczyszczalnie ścieków komunalnych. Powszechnie stosowane metody kondycjonowania powstającego odpadu w szczegółowy sposób zostały opisane w [11], gdzie również dokonano ogólnie znanego przeglądu metod zagospodarowania osadów ściekowych. Obecnie w Polsce, z uwagi na szereg uwarunkowań, dominuje tendencja do zagospodarowania przyrodniczego osadów ściekowych. Wówczas pod uwagę musi być brane i weryfikowane szerokie spektrum właściwości, na które wskazuje Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 13 lipca 2010 roku w sprawie komunalnych osadów ściekowych [12].

Tabela 1

Wybrane właściwości osadów ściekowych przed i po zakończeniu dodawania preparatów Eco Tabs™

Table 1

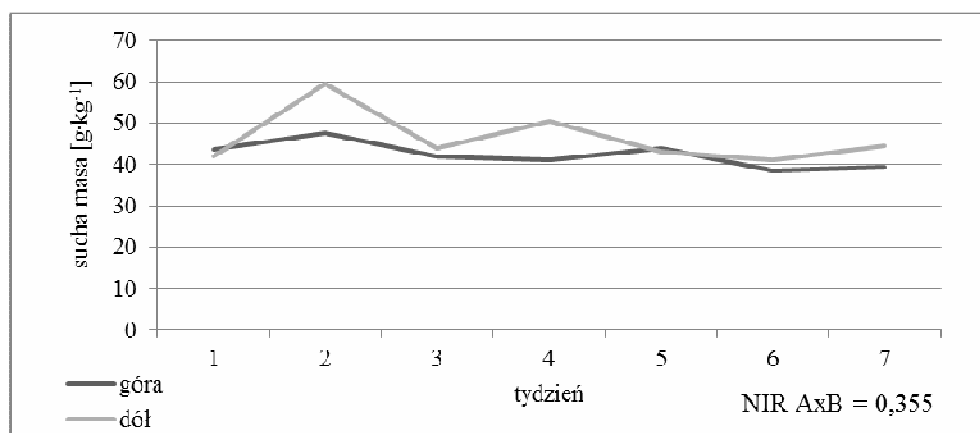
Selected properties of sewage sludge before and after application of Eco Tabs™ preparation

Parametr	Jednostka	Przed aplikacją Eco Tabs™	Po aplikacji Eco Tabs™
Sucha masa	[g·kg ⁻¹]	43,0	50,0
MO		766,0	750,5
C		371,2	370,0
N		73,0	73,0
S		5,31	5,51
P		72,8	77,8
K		28,69	29,30
Mg		8,82	8,75
Ca		28,95	25,37
Na		8,3	7,22
Fe	[mg·kg ⁻¹]	10550	8910
Mn		243,75	281,7
Zn		371,88	356,84
Cu		105,48	100,00

Procesy, jakim podlegają osady ściekowe podczas tzw. gospodarki osadowej na terenie oczyszczalni, prowadzą między innymi do zmian w ich właściwościach chemicznych. Najczęściej wśród badanych parametrów wymienia się zawartość suchej masy, ilość materii organicznej czy zawartość metali ciężkich. Jakubus [1], cytując prace polskich i zagranicznych autorów, wykazuje nawozowy charakter osadów. Zatem, dokonując oceny jakościowej tego typu odpadów, należy brać pod uwagę ich zasobność w składniki pokarmowe, ponieważ one decydują o rzeczywistym plonotwórczym charakterze osadów i zasadności ich doglebowego stosowania na cele przyrodnicze. Takiej charakterystyki

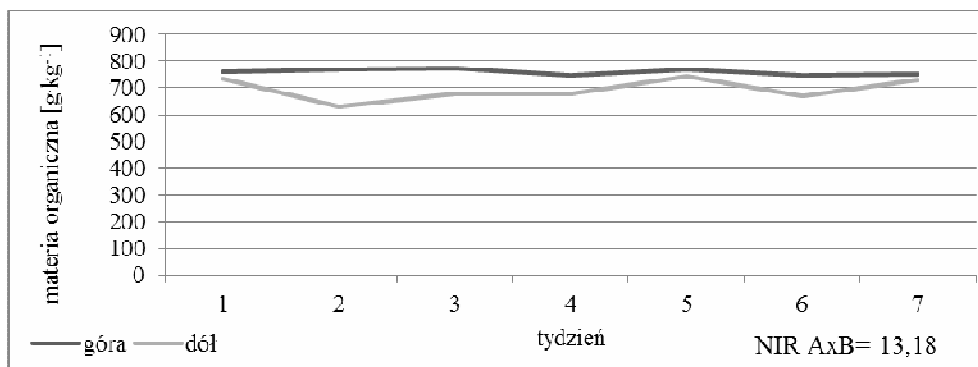
dokonano w odniesieniu do osadów ściekowych podlegających procesowi fermentacji w OKF znajdujących się na terenie oczyszczalni ścieków we Wrześni. Jak wynika z danych zamieszczonych w tabeli 1, próbki osadów pobrane kontrolnie przed i po aplikacji preparatu Eco Tabs™ odznaczały się porównywalnym poziomem analizowanych właściwości. Materia organiczna oraz węgiel organiczny zostały stwierdzone w większych ilościach w osadach przed rozpoczęciem doświadczenia. Podobna zależność dotyczyła Mg, Ca, Na, Fe, Zn czy Cu. W przypadku wymienionych składników pokarmowych różnica w zawartości była rzędu 14-18%. Warto zaznaczyć, że osady pobrane do analiz po zakończeniu doświadczenia odznaczały się o 16% większą suchą masą, a także większymi ogólnymi zawartościami P, K i Mn (tab. 1).

Procesy chemiczno-biologiczne wdrażane na oczyszczalniach ścieków, a dedykowane poprawie jakości osadów istotnie mogą modyfikować ich skład chemiczny. Wprowadzenie dodatkowych związków na różnych etapach oczyszczania ścieków może oddziaływać zarówno na efektywność samego procesu, jak i właściwości osadów. W jakim stopniu miało to miejsce w warunkach przeprowadzonego doświadczenia, prezentują dane zawarte na rysunkach 1 i 2 oraz w tabelach 2 i 3. Podczas stabilizacji osadów ściekowych uważnie są monitorowane zmiany zawartości materii organicznej oraz suchej masy, co również było kontrolowane w niniejszych badaniach. Jak wskazują dane na rysunku 1, bez względu na miejsce pobrania osadów ściekowych do analiz, sucha masa była na porównywalnym poziomie, a istotne różnice zostały odnotowane w 2, 4 oraz 7 terminie pobrania próbek do analiz. Aplikacja Eco Tabs™ spowodowała istotne obniżenie suchej masy w osadach ściekowych pobranych z górnej frakcji. W stosunku do suchej masy osadów kontrolnych materiał podlegający działaniu omawianego preparatu odznaczał się większym uwodnieniem (tab. 1, rys. 1). Podczas całego okresu dozowania Eco Tabs™ obniżeniu także podlegała zawartość materii organicznej, a zaobserwowane różnice były statystycznie istotne (rys. 2). Osady pobrane zarówno z górnej, jak i dolnej frakcji charakteryzowały się mniejszą ilością materii organicznej w stosunku do stwierdzonej w materiale kontrolnym (tab. 1).



Rys. 1. Zmiany ilości suchej masy osadów ściekowych podczas doświadczenia

Fig. 1. Changes of sewage sludge dry matter amount during experiment



Rys. 2. Zmiany zawartości materii organicznej osadów ściekowych podczas doświadczenia

Fig. 2. Changes of sewage sludge organic matter content during experiment

Jak wynika z danych w tabeli 2, zawartości wszystkich analizowanych makroskładników były istotnie większe (o 13 do 29%) w osadach pobranych z górnej frakcji wobec określonych w próbkach reprezentujących dół komory. Spośród wymienionych składników w najmniejszym stopniu oddziaływaniu Eco Tabs™ podlegały azot i siarka (tab. 2). Ilości tych pierwiastków w osadach z dolnej oraz górnej frakcji podczas prowadzonego doświadczenia były na porównywalnym poziomie, nie różniąc się między sobą istotnie statystycznie. Pod wpływem zastosowanego do osadów ściekowych preparatu wykazane zostały istotne zmiany ilościowe węgla organicznego oraz fosforu ogółem, które zależały od miejsca pobrania próbek do analiz (tab. 2). W trakcie doświadczenia w osadach pobranych z górnej frakcji zawartość C_{org} zmniejszała się, a P_{og} zwiększała. Natomiast w próbkach reprezentujących dolną frakcję określono 12% zmniejszenie ilości P_{og} oraz nieznaczny (2%), choć statystycznie udowodniony wzrost zawartości C_{org} (tab. 2).

Analiza danych zawartych w tabeli 2 dowodzi, że aplikacja Eco Tabs™ miała silniejszy wpływ na poziom ilościowy pozostałych makroskładników, czyli Ca, Mg, K i Na. Niezależnie od miejsca pobrania próbek do analiz z OKF zawartość ogólna K i Ca systematycznie podczas badań ulegała zmniejszeniu, w wyniku czego osady z ostatniego terminu pobrania charakteryzowały się o 37-42% (Ca) oraz o 15-25% (K) mniejszymi ilościami. Podkreślić należy także istotność zmian w zawartości ogólnej Mg oraz Na. Bez względu na miejsce pobrania próbek do analiz podczas dozowania Eco Tabs™ ilości ogólne Mg w osadach wzrastały. W porównaniu do zawartości uzyskanych w próbkach reprezentujących 1 termin pobrania, osady z 7 terminu odznaczały się o 22-28% większym poziomem omawianego składnika (tab. 2). Odmienne kierunki zmian ilościowych odnotowano dla sodu, ponieważ w osadach pobranych z górnej frakcji następowało zmniejszenie, a w osadach z dolnej frakcji zwiększenie ogólnej zawartości tego składnika. Efektem tego była o 16 i 18% odpowiednio mniejsza i większa ilość Na w osadach z końca doświadczenia wobec tych określonych w próbkach reprezentujących jego początek. Porównanie zawartości składników pokarmowych w osadach kontrolnych ze stwierdzonymi w osadach poddanych działaniu Eco Tabs™ daje istotną informację na temat realnego wpływu preparatu. Oddziaływanie takie zostało wyraźnie zaakcentowane

jedynie w odniesieniu do takich składników mineralnych, jak: Ca, K, Mn i Zn. Osady kontrolne charakteryzowały się większymi zawartościami Ca i K (1,5 razy), Mn (o 41%) i Zn (o 33%) (tab. 1-3). Ponadto, ilości mikroelementów, podobnie jak makroskładników, były większe (o 12-38%) w osadach pobranych z górnej frakcji. Analiza danych zawartych w tabeli 3 pozwala na określenie wspólnego dla Fe, Mn, Zn i Cu kierunku zmian ilościowych. Bez względu na miejsce pobrania próbek do analiz podczas trwania doświadczenia zawartości wymienionych powyżej mikroskładników ulegały zmniejszeniu. Efektem takich zmian była istotnie mniejsza o 30% (Fe), 22-28% (Mn), 16-29% (Zn) i o 25-44% (Cu) ilość w osadach reprezentujących 7 termin pobrania wobec stwierdzonego w materiale z 1 terminu (tab. 3).

Zmiany zawartości makroskładników w osadach ściekowych podczas doświadczenia [$\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$] Tabela 2

Changes of macronutrients content in sewage sludge during experiment [$\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$]

	Tydzień							Średnio
	1	2	3	4	5	6	7	
	Węgiel organiczny							
Góra	388,5	379,9	381,4	379,9	378,0	358,3	363,4	375,6
Dół	348,6	349,4	288,2	329,0	320,5	328,5	357,5	331,7
	NIR A·B = 16,00							NIR B = 3,94
	Azot ogólny							
Góra	76,8	70,9	72,8	69,8	73,7	75,3	72,8	73,2
Dół	69,9	68,8	57,2	65,6	62,5	73,9	73,8	67,4
	NIR A·B = 4,03							NIR B = 0,99
	Fosfor ogólny							
Góra	76,8	79,5	80,4	91,2	89,2	87,6	87,6	84,6
Dół	78,5	85,1	72,4	74,6	73,2	69,8	69,1	74,7
	NIR A·B = 9,84							NIR B = 2,42
	Potas ogólny							
Góra	25,9	25,5	22,6	20,8	21,7	21,1	19,4	22,4
Dół	22,6	15,1	17,4	19,1	21,1	20,2	19,2	19,2
	NIR A·B = 1,05							NIR B = 0,26
	Wapń ogólny							
Góra	29,7	39,7	31,7	29,8	28,4	21,7	17,3	28,3
Dół	26,3	25,3	25,3	24,1	19,1	17,5	16,5	22,0
	NIR A·B = 1,83							NIR B = 0,45
	Magnez ogólny							
Góra	8,4	8,8	11,3	10,6	10,9	8,8	10,3	9,9
Dół	6,1	8,4	8,4	8,8	8,4	8,4	7,8	8,1
	NIR A·B = 1,05							NIR B = 0,26
	Siarka ogólna							
Góra	6,2	6,1	6,7	7,7	6,2	5,2	5,6	6,2
Dół	4,9	5,2	5,8	6,1	5,2	4,8	4,6	5,2
	NIR A·B = 1,55							NIR B = 0,38
	Sód ogólny							
Góra	8,4	7,2	6,5	7,9	8,5	7,9	7,0	7,6
Dół	5,8	4,1	6,1	6,5	8,1	7,5	6,8	6,4
	NIR A·B = 0,84							NIR B = 0,21

Tabela 3

Zmiany zawartości mikroskładników w osadach ściekowych podczas doświadczenia [mg·kg⁻¹]

Table 3

Changes of micronutrients content in sewage sludge during experiment [mg·kg⁻¹]

	Tydzień							Średnio
	1	2	3	4	5	6	7	
	Żelazo ogólne							
Góra	11093	10937	12187	11718	11093	10937	10156	11161
Dół	10000	10156	10625	10625	10625	9843	7656	9933
	NIR A·B = 1209							NIR B = 297,5
	Mangan ogólny							
Góra	298,5	315,2	365,2	248,5	298,5	231,8	215,1	281,8
Dół	248,5	215,1	215,1	181,8	183,1	198,4	183,1	203,6
	NIR A·B = 25,64							NIR B = 6,31
	Cynk ogólny							
Góra	381,3	343,8	368,8	362,5	362,5	343,8	268,8	347,3
Dół	318,8	312,5	337,5	287,5	256,3	331,3	268,8	301,8
	NIR A·B = 30,04							NIR B = 7,40
	Miedź ogólna							
Góra	193,5	153,2	169,4	153,2	138,8	130,2	108,6	149,6
Dół	121,5	117,2	108,6	134,5	108,6	104,3	91,4	112,3
	NIR A·B = 17,64							NIR B = 4,34

Podsumowanie i wnioski

Dokonując przeglądu literatury naukowej przedmiotu, w wyraźny sposób zaznacza się całkowity brak badań związanych z praktycznym wykorzystaniem preparatu Eco Tabs™ w oczyszczaniu ścieków oraz stabilizacji osadów ściekowych. Nieliczne doniesienia związane z tym tematem należy raczej traktować w formie ogólnych informacji o charakterze marketingowym. Przeprowadzone doświadczenie umożliwiło określić rolę i zasadność stosowania wspomnianego preparatu podczas przeróbki osadów ściekowych na terenie oczyszczalni ścieków. W teorii aplikacja preparatu Eco Tabs™ miała doprowadzić do redukcji masy osadów (wyniki nie zostały zaprezentowane w pracy), zwiększenia ich suchej masy oraz obniżenia ładunku składników biogennych. Uzyskane dane nie wskazują na tego typu pozytywny wpływ na badane osady ściekowe, ponieważ kluczowe dla dalszej przeróbki parametry, takie jak sucha masa, zawartość materii organicznej i integralnie z nią związane ilości składników biogennych nie podlegały wyraźnie korzystnym zmianom. Doświadczenie wykonane w układzie dynamicznym pozwoliło na wnikliwą analizę zmian ilościowych badanych parametrów, jednak w większości odnotowane różnice nie zostały potwierdzone statystycznie. Podkreślić należy, że dozowanie preparatu Eco Tabs™ wpłynęło na rozwarstwienie się osadów ściekowych znajdujących się w OKF, co finalnie generowało problemy natury technologicznej i różnicowało pod względem chemicznym tak powstałe dwie frakcje, przy czym górna była zasobniejsza we wszystkie składniki pokarmowe. Konfrontując wartości określone dla osadów kontrolnych, niepoddanych działaniu omawianego preparatu, ze stwierdzonymi dla osadów podlegających takiemu wpływowi, należy w umiarkowany sposób rekomendować technologię Eco Tabs™ do zastosowania w warunkach badanej oczyszczalni ścieków komunalnych. Niezależnie od uzyskanych, mało satysfakcjonujących, wyników, zasadne może być prowadzenie

dalszych badań nad przydatnością tego typu preparatu na innych etapach gospodarki ściekowo-osadowej badanego zakładu.

Literatura

- [1] Jakubus M. Komunalne osady ściekowe geneza - gospodarka. Poznań: Wyd Uniwersytetu Przyrodniczego; 2012.
- [2] Tyagi VK, Lo S-L. Sludge: A waste or renewable source for energy and resources recovery? *Renew Sust Ener Rev.* 2013;25:708-728. DOI:10.1016/j.rser.2013.05.029.
- [3] Mininni G, Blanch AR, Lucena F, Berselli S. EU Policy on sewage sludge utilization and perspectives on new approaches of sludge management. *Environ Sci Pollut Res.* 2015;22:7361-7374. DOI: 10.1007/s11356-014-3132-0.
- [4] Cao Y, Pawłowski A. Sewage sludge-to-energy approaches based on anaerobic digestion and pyrolysis: Brief overview and energy efficiency assessment. *Renew Sust Ener Rev.* 2012;16:1657-1665. DOI: 10.1016/j.rser.2011.12.014.
- [5] Swiniarski K. Technologia redukcji biogenów organicznych, nadwyżki azotu i fosforu oraz odorów w sieci kanalizacyjnej. *Forum Eksploatatora.* 2015;2(77):32-35. www.seidel-przywecki.pl/pl/p/Forum-Eksploatatora-nr-77-e-wydanie.
- [6] Montusiewicz A. Wpływ bioaugmentacji na uwalnianie biogenów w procesie beztlenowej stabilizacji osadów ściekowych. *Proc. ECOpole.* 2015;9(1):269-275. DOI: 10.2429/proc.2015.9(1)035.
- [7] PN-EN ISO 5667-13:2011. Jakość wody. Pobieranie próbek. Część 13: Wytyczne dotyczące pobierania próbek osadów z oczyszczalni ścieków i stacji uzdatniania wody. <http://pkn.pl/pn-en-iso-5667-13-2011e.html>.
- [8] Jakubus M. Wybrane zagadnienia z gleboznawstwa i chemii rolniej: opis ćwiczeń laboratoryjnych. Poznań: Wyd Uniwersytetu Przyrodniczego; 2013.
- [9] Butters B, Chenery EM. A rapid method for determination of the total sulphur in soils and plants. *Analyst.* 1959;84:239-245. DOI: 10.1039/AN9598400239.
- [10] Rozporządzenia Ministra Gospodarki z dnia 8 stycznia 2013 r. w sprawie kryteriów oraz procedur dopuszczania odpadów do składowania na składowisku odpadów danego typu. (DzU 2013, poz. 38) <http://isap.sejm.gov.pl/DetailsServlet?id=WDU20130000038>.
- [11] Ekspertyza, która będzie stanowić materiał bazowy do opracowania strategii postępowania z komunalnymi osadami ściekowymi na lata 2014-2020. Bień J, Górski M, Gromiec M, Kacprzak M, Kamizela T, Kowalczyk M, Neczaj E, Pająk T, Wystalska K. Częstochowa 2014. www.gdos.gov.pl/.../Ekspertyzy/Ekspertyza.
- [12] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 13 lipca 2010 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych. (DzU Nr 137, poz.924). <http://isap.sejm.gov.pl/DetailsServlet?id=WDU20101370924>.

ECO TABS™ PREPARATION ACTION IN STABILIZATION OF SEWAGE SLUDGE

PART I: ASSESSMENT OF CHEMICAL COMPOSITION OF SEWAGE SLUDGE

¹ Department of Soil Science and Land Protection, Poznań University of Life Sciences

² Department of General and Environmental Microbiology, Poznań University of Life Sciences

³ Water Supply and Sewage Company, Września

Abstract: Sewage sludge is regarded as the residue produced by the wastewater treatment process, during which liquids and solids are being separated. During the wastewater treatment process, preliminary sludge is produced in primary sedimentation tanks, and biological sludge in secondary sedimentation tanks. Such mixed sludge need to be subject to stabilization process. This process is one of the most important element of sludge management leading to improving sewage sludge properties. At wastewater treatment plant in Wrzesnia mixed sludge is fed to the Open Digestion Tanks (ODT), where at psychrophilic conditions fermentation process proceeds. The application of special preparation such as for example Eco Tabs™ should be a good solution to increase efficiency of fermentation process. Such interaction may be beneficial effect on reduction of sewage sludge hydration as well as on decreasing content of biogenic substances. The scope of the researches was to agree whether Eco

Tabs™ positively influence on chosen parameters of sewage sludge during the fermentation process. This statement was verified on the basis of experiment carried out at wastewater treatment plant in Września. The experiment with the usage of the Eco Tabs™ preparation was lasting seven weeks and related to the sludge contained in ODT. The frequency of Eco Tabs™ dosing and taking the samples of sewage sludge for analysis was weekly. The collected material was subjected to the analytical procedures and dry weight, organic matter, total content of macronutrients and micronutrients were tested. Analyses of samples were carried out in three replicates. The obtained results were subjected to formal evaluation with the assistance of the statistical analysis. Two basic experimental factors were taken into consideration in the course of the performed analysis: time of sampling (A) and fraction of sewage sludge (B). The least significant differences were calculated using the Tukey method at the significance level $\alpha \leq 0.05$. Taking into account the obtained data, it can be concluded that Eco Tabs™ application have weak influence on the chemical properties of the sewage sludge in the course of fermentation process. It needs to be stress that after first application of described preparation the mass of sludge present in ODT dissociated onto 2 fractions: light located at the top of tank and heavier - at the bottom. The study demonstrated that application of Eco Tabs™ neither increased dry matter nor decreased biogenic substances exerted by organic matter and such elements as: carbon, nitrogen, sulphur and phosphorus. On the basis of made comparison of analysed parameters between control sewage sludge and sludge subjected to Eco Tabs™ application, one may state, that the usability of such preparation in analysed conditions was low.

Keywords: sewage sludge, stabilization, Eco Tabs™ preparation, chemical properties

Ewelina KLEM-MARCINIAK¹, Marta HUCULAK-MĄCZKA¹, Krystyna HOFFMANN¹
i Józef HOFFMANN¹

WPŁYW CZASU REAKCJI NA OTRZYMYWANIE CHELATÓW NAWOZOWYCH

EFFECT OF REACTION TIME TO RECEIVE FERTILIZER CHELATES

Abstrakt: W ostatnim dwudziestolecu szczególne znaczenie w branży nawozów mikroelementowych zyskały chelaty. W krajach Unii Europejskiej określone są substancje chelatujące stosowane jako dodatki do nawozów płynnych. Są to związki syntetyczne należące do grupy aminopolikarboksylowych (APCAs), które tworzą trwałe kompleksy rozpuszczalne w wodzie. APCAs tworzą chelaty z mikroelementami w stosunku molowym 1:1. Najczęściej stosowanym komponentem jest sól disodowa kwasu etylenodiaminotetraoctowego (EDTA). W Rozporządzeniu Parlamentu Europejskiego i Rady WE nr 2003/2003 z dnia 13 października 2003 roku znajdują się wymogi dotyczące chelatów stosowanych w rolnictwie. Zgodnie z tymi wymogami, stopień skompleksowania mikroelementu powinien wynosić przynajmniej 80% deklarowanej, rozpuszczalnej w wodzie, całkowitej zawartości metalu. Czas pobierania mikroelementu przez roślinę w środowisku glebowym powinien odpowiadać okresowi degradowalności. Zbyt niski stopień biodegradacji może negatywnie wpłynąć na środowisko, powodując remobilizację metali ciężkich z osadów dennych i prowadzić do powstania fitotoksycznych kompleksów. Wymogi formalne spowodowały, że nadal poszukuje się nowych substancji chelatujących oraz ulepsza się stosowane technologie. Celem badań było określenie stopnia skompleksowania wybranego jonu mikroelementu przy różnym czasie reakcji z substancją chelatującą. Zastosowano stosunek molowy metal-ligand równy 1:1. Stopień skompleksowania wyznaczono z wykorzystaniem woltamperometrii pulsowej różnicowej. Badania te pozwalają określić optymalny czas reakcji kompleksowania mikroelementów przez substancje chelatujące powszechnie stosowane w branży nawozowej.

Słowa kluczowe: chelaty, mikroelementy, nawozy płynne

Rośliny do prawidłowego rozwoju potrzebują zarówno makro-, jak i mikroelementów. Składniki te nie mogą być zastąpione przez inny pierwiastek, gdyż pełnią one istotną rolę w procesach metabolicznych rośliny i bez ich obecności roślina nie może przejść pełnego cyklu wegetacji. Makroelementy pełnią funkcje budulcowe i pobierane są z gleby w dużych ilościach. Do mikroelementów zaliczamy około 30 pierwiastków. Do mikroskładników, stosowanych jako preparaty nawozowe, zalicza się osiem z nich: żelazo, mangan, cynk, miedź, bor, molibden, nikiel oraz chlor. Biorą one udział w procesach biochemicznych, głównie jako element niezbędny do prawidłowego funkcjonowania enzymów. Wykazują także działanie stymulujące efektywność makroelementów. Zapotrzebowanie na te pierwiastki jest dużo mniejsze niż w przypadku makroelementów (kilka do kilkaset gramów na 1 ha powierzchni uprawnej) [1].

Zapotrzebowanie roślin na mikroelementy zależy od wielu czynników, takich jak odczyn gleby, zawartości części ilastych i próchnicy w glebie, mikrobiologicznej aktywności podłoża, od rodzaju, odmiany i wieku rośliny. Nawożenie mikroelementami powinno zapewniać maksymalne pobieranie składników nawozowych przy wysokiej efektywności działania, zróżnicowany skład pierwiastków w zależności od zapotrzebowania rośliny oraz umożliwiać interwencyjne zastosowania nawozu. Nawozy

¹ Zakład Technologii i Procesów Chemicznych, Politechnika Wrocławska, ul. M. Smoluchowskiego 25, 50-372 Wrocław, tel. 71 320 20 65, fax 71 328 04 25, mail: ewelina.klem@pwr.edu.pl

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

takie produkowane są w celu zapewnienia optymalnego i efektywnego odżywiania przy minimalizacji niekorzystnego wpływu na środowisko. Nadmiar mikroelementów w roztworze glebowym może doprowadzić do eutrofizacji wód, remobilizacji metali ciężkich z osadów dennych i rzecznych, a w konsekwencji do wprowadzenia ich do łańcucha pokarmowego. Nawozy mikroelementowe produkowane są w formie płynnej lub drobnokrystalicznej. Nawozy płynne charakteryzują się skutecznym i szybkim działaniem oraz dużą efektywnością. Największe znaczenie zyskały chelaty mikroelementowe. Związki te są odporne na działanie czynników zewnętrznych, cechują się wysoką trwałością, zapewniają wysoki stopień przyswajalności mikroelementów oraz istnieją niskie prawdopodobieństwo fitotoksyczności. Chelaty nawozowe są dobrze rozpuszczalne w wodzie, a dzięki powolnej dysocjacji jony są uwalniane stopniowo, co pozwala na optymalne uzupełnienie niedoboru bez negatywnego wpływu na środowisko. Chelaty mikroelementów nawozowych są 2 do 5 razy bardziej efektywne niż ich sole siarczanowe [2-3].

Do celów nawozowych wybierane są substancje, które pozwalają w trwały sposób stabilizować kation mikroelementu w szerokim zakresie pH oraz w obecności innych składników nawozowych. Szczególną trwałością charakteryzują się związki należące do grupy aminopolikarboksylowych (APCAs). Substancje te tworzą chelat z mikroelementem w stosunku molowym metal-ligand równym 1:1. Takie związki są powszechnie stosowane w produkcji detergentów, nawozów, przemyśle tekstylnym oraz papierniczym. W przemyśle nawozowym stosuje się takie ligandy, jak: kwas nitylotriooctowy (NTA), kwas etylenodiaminotetraooctowy (EDTA), kwas dietylenotriaminopentaooctowy (DTPA), kwas [o,o]: etylenodiamino-di[(orto-hydroksyfenylo)ooctowy] ([o,o]EDDHA), kwas [o,o]: etylenodiamino-*N,N'*-di[(orto-hydroksy-metylofenylo)ooctowy] ([o,o]EDDHMA), kwas iminodibursztynowy (IDHA), kwas *N*-hydroksyetyloetylenodiaminotriooctowy (HEEDTA) i inne. Aktualnie najczęściej stosowaną substancją chelatującą jest sól disodowa kwasu etylenodiaminopolikarboksylowego (EDTA). Istnieje jednak duże prawdopodobieństwo, że substancja ta nie posiada dostatecznej zdolności do biodegradacji. Związek ten może występować w glebie nawet przez 15 lat [4-6].

Ze względu na istniejący problem z zanieczyszczeniem środowiska przez słabo i praktycznie niebiodegradowalne chelaty ciągle poszukuje się nowych substancji, które mogłyby w przyszłości stać się zamiennikiem substancji już istniejących [7-9].

W ostatnich latach na rynek zostały wprowadzone dolistne kompleksy aminokwasowe. Związki te nazywane są stymulatorami lub środkami antystresowymi. W Polsce takie preparaty stosuje się po okresie zimowym, suszy czy powodziach w celu zniwelowania skutków stresu rośliny. W krajach zachodnioeuropejskich stosowane są w normalnym cyklu upraw. Tak jak w przypadku dodatków paszowych stosuje się aminokwasy bioaktywne, pochodzące z hydrolizy białek (forma L). Przyswajalność chelatów aminokwasowych w nawożeniu dolistnym jest bliska 100%. Zastosowanie ich pozwala korzystnie wpłynąć na procesy biochemiczne (prekursory do syntezy fitohormonów) i metaboliczne roślin. Jako ligandy aminokwasowe najczęściej stosuje się: tryptofan, metioninę, glicynę, kwas glutaminowy, prolinę oraz lizynę [10-12].

Metodyka badań

W celu określenia wpływu czasu reakcji na stopień skompleksowania jonów mikroelementów wykonano szereg eksperymentów. Do badań wybrano cynk, który jest jednym z najistotniejszych mikroelementów biorących udział w procesach biochemicznych rośliny. Mikroelement był wprowadzany do układu w postaci soli heptahydratu siarczanu(VI) cynku, prod. POCh. Zastosowano dwa ligandy: z grupy substancji aminopolikarboksylowych oraz ligand pochodzenia naturalnego. Ligand syntetyczny wprowadzano do układu w postaci soli disodowej kwasu etylenodiaminotetraoctowego (EDTA), prod. POCh Gliwice, oraz *L*-lizyny, prod. Sigma-Aldrich.

Wpływ czasu reakcji metal-ligand na stopień skompleksowania mikroelementu badano, wykorzystując metodę woltamperometrii pulsowej różnicowej.

Stopień skompleksowania jonów cynku(II) został wyznaczony metodą woltamperometrii pulsowej różnicowej. Metoda ta polega na pomiarze natężenia prądu płynącego przez badaną próbkę podczas elektrolizy w zależności od liniowo zmieniającego się potencjału. Pomiarzy wykonane były aparatem firmy Eco Chemie: AUTOLAB PGSTST 12 z oprogramowaniem GPES. Zastosowano elektrodę rtęciową nr 663 VA Stand firmy Methrom, pracującą w trybie SMDE (*Static Mercury Drop Electrode*). Elektroda odniesienia była elektroda chlorosrebrowa, a elektrodą pomocniczą elektroda z węgla szklatego. Eksperymenty powtarzano trzy razy, a dla wyników obliczono średnią arytmetyczną. W tabeli 1 zamieszczono szczegółowe parametry aparaturowe stosowane w metodyce analitycznej.

Tabela 1

Wartość wielkości stosowanych podczas analizy woltamperometrycznej zawartości jonów cynku

Table 1

The value of the voltammetric analysis used when the content of zinc ions

Wielkość	Wartość danej wielkości
Rozmiar kropli rtęci	0,25 mm ²
Wartość potencjału skokowego	0,00495 V
Wartość amplitudy modulacji	0,00255 V
Czas modulacji	0,05 s
Czas ustalenia równowagi	5 s
Wartość potencjału depozycji	1,3 V
Czas depozycji	60 s
Zakres potencjału dla jonów Zn ²⁺	od -1,2 do -0,7 V

Badania prowadzono w środowisku wodnym w obecności elektrolitów podstawowych. Pomiarzy stopnia skompleksowania jonów cynku wykonywane były w obecności 0,1 mol/dm³ KCl przy pH równym 7. Do badań wybrano ligandy: syntetyczny ligand EDTA oraz ligand pochodzenia naturalnego *L*-lizynę. Zastosowano różne czasy reakcji: 5, 10, 15 oraz 20 minut.

Badaną próbkę o pojemności 25 cm³, zawierającą jony cynku, ligand chelatujący oraz elektrolit podstawowy, umieszczono w naczynku pomiarowym i poddano odtlenieniu z jednoczesnym mieszaniem w czasie 5 minut. Z otrzymanych woltamperogramów odczytano potencjał redukcji jonów metali [V] oraz wysokość sygnału.

Stężenie mikroelementu wyznaczono na podstawie wysokości sygnału natężenia prądu. Otrzymane sygnały są proporcjonalne do stężenia jonów w roztworze. Skompleksowany jon mikroelementu jest elektrycznie obojętny. Stopień skompleksowania obliczono z różnicy stężeń mikroelementu przed i po reakcji chelatacji.

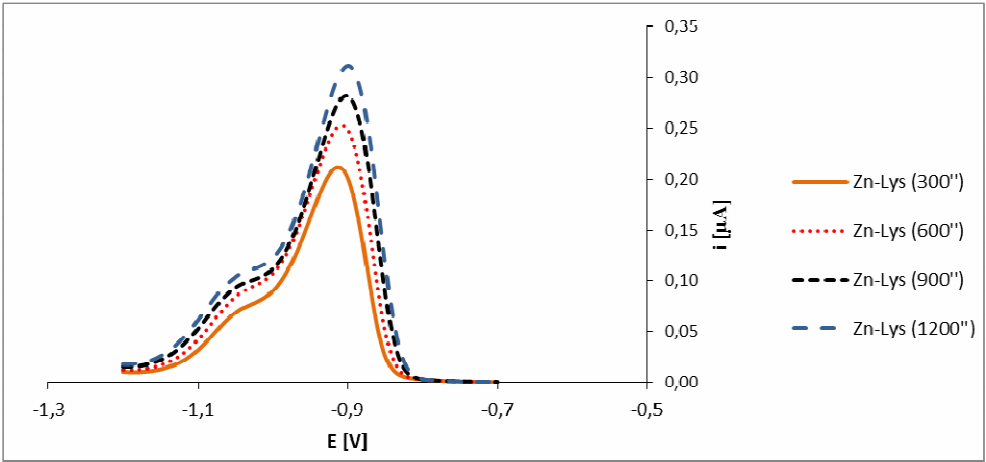
Do obliczenia stopnia skompleksowania zastosowano wzór:

$$X = \left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right)$$

gdzie: X - stopień skompleksowania jonów cynku [%], C_0 - stężenie jonów cynku w próbce zerowej [mol/dm³], C - stężenie niezwiązanych jonów cynku [mol/dm³].

Omówienie wyników badań

Rysunek 1 przedstawia woltamperogram jonów cynku skompleksowanych przez *L*-lizynę przy różnym czasie reakcji. Zastosowano 4 różne czasy: 5, 10, 15 i 20 minut. Na podstawie wysokości sygnału określono stężenie jonów cynku w każdym z układów, a także obliczono stopień skompleksowania.



Rys. 1. Woltamperogram kompleksu cynk-lizyna dla różnych czasów reakcji
Fig. 1. Voltamperogram of zinc and *L*-lysine complex in different reaction time

Wpływ czasu reakcji na stopień skompleksowania jonów cynku przez *L*-lizynę oraz EDTA

Tabela 2

Table 2

Effect of reaction time the degree of complexation of zinc ions by *L*-lysine and EDTA

Czas [min]	Stopień skompleksowania jonów cynku [%]	
	Zn-Lys	Zn-EDTA
5	33,33	98,51
10	30,92	99,23
15	29,05	~100
20	21,71	~100

Analogicznie, w tych samych warunkach wykonano eksperymenty dla substancji kompleksującej należącej do grupy aminopolikarboksylowych: sól disodowa kwasu etylenodiaminopolikarboksylowego. Porównanie wyników dla obu substancji kompleksujących zamieszczono w tabeli 2.

Wnioski

Na podstawie interpretacji otrzymanych woltamperogramów można określić stopień skompleksowania jonów cynku. W przypadku substancji syntetycznej przy stosunku molowym metal-ligand równym 1:1 zostały spełnione warunki określone w Rozporządzeniu (WE) nr 2003/2003 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 13 października 2003 r. w sprawie nawozów. W przypadku substancji naturalnej wymagania te nie zostały spełnione. Prawdopodobnie zastosowanie innych warunków reakcji będzie miało wpływ na powstanie stabilniejszego kompleksu charakteryzującego się większym stopniem skompleksowania.

Otrzymane wyniki badań wskazują, że zwiększenie czasu reakcji cynku z solą disodową kwasu etylenodiaminopolikarboksylowego powoduje zwiększenie stopnia skompleksowania w nieznacznym stopniu. W przypadku układu zawierającego jony cynku oraz aminokwas zwiększenie czasu reakcji powoduje nieznaczne obniżenie stopnia skompleksowania.

Rezultaty przeprowadzonych badań wskazują, że czas reakcji jonów cynku z nawozową substancją chelatującą w nieznacznym stopniu wpływa na stopień skompleksowania. Obecnie, wykorzystując otrzymane wyniki, realizowane są dalsze badania nad zwiększeniem stopnia skompleksowania poprzez zmianę warunków prowadzenia reakcji chelatacji.

Literatura

- [1] Hoffmann J, Hoffmann K. Nawozy mikroelementowe, *Przem Chem.* 2006;8-9:827-830.
- [2] Czuba R. Nawożenie mineralne roślin uprawnych. Police: Zakłady Chemiczne „POLICE” S.A.; 1996.
- [3] Clemens DF, Whitehurst BM, Whitehurst GB. Chelates in agriculture. *Fert Res.* 1990;25:127-131.
- [4] Alxerez JM, Obrador A, Rico MI. Effects of chelated zinc, soluble and coated fertilizers, on soil zinc status and zinc nutrition of maize. *Communications in Soil Sci Plant Analysis.* 1996;27:7-19. DOI: 10.1080/00103629609369539.
- [5] Meers E, Ruttens A, Hopgood MJ, Samson D, Tac FMG. Comparison of EDTA and EDDS as potential soil amendments for enhanced phytoextraction of heavy metals. *Chemosphere.* 2005;58:1011-1022.
- [6] Wreesmann C.T.J., Bugter M.H.J., Fertilizers and chelated micronutrients, *Agro Food Industry Hi-Tech*, 2, 1998, 25-26.
- [7] Borowiec M, Huculak-Mączka M, Hoffmann K, Hoffmann J. Biodegradation of selected substances used in liquid fertilizers as an element of Life Cycle Assessment. *Pol J Chem Technol.* 2009;11:1-3. DOI: 10.2478/v10026-009-0001-6.
- [8] Xue HB, Sigg L. Zinc speciation in lake waters and its determination by ligand exchange with EDTA and differential pulse anodic stripping voltammetry. *Anal Chem Acta.* 1994;284:505-515. DOI: 10.1016/0003-2670(94)85057-7.
- [9] Villen M, Garcia-Arsuaga A, Lucena JJ. Potential use of biodegradable chelate N-(1,2-Dicarboxyethyl)-d,l-aspartic acid/Fe³⁺ as an Fe fertilizer. *J Agric Food Chem.* 2007;55:402-407. DOI: 10.1021/jf062471w.
- [10] Babik J. Ocena przydatności nawozów do produkcji warzywniczej. Puławy: Raporty PIB, Instytut Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa Państwowy Instytut Badawczy; 2006.
- [11] Czech A, Grela E. Wpływ dodatków chelatów mineralnych w mieszkankach dla rosnących świń na wzrost i składniki krwi. *Secio EE*, Lublin: Akademia Rolnicza w Lublinie; 2006.
- [12] Kołodziejczyk A. Przemysłowa produkcja aminokwasów. *Przem Chem.* 2005;2:84-91.

EFFECT OF REACTION TIME TO RECEIVE FERTILIZER CHELATES

Institute of Inorganic Technology and Mineral Fertilizers, Chemistry Faculty, Wrocław University of Technology

Abstract: In the last two decades of particular importance in micronutrient fertilizers industry gained the chelates. Chelate structure minimizes the influence of external factors and micronutrients stabilizes a wide range of pH. Their use allows an optimal complement deficiency of micronutrients. Adapting the nutrient content to the needs of plants can reduce the negative impact on the environment. They can be applied either to the soil, and foliar application. They are produced in the form of a liquid or finely crystalline. In the European Union are set chelating agents used as additives to liquid fertilizers. These synthetic compounds belonging to the group aminopolycarboxylic compounds (APCAs) which form stable water-soluble complexes. APCAs form a chelate with trace elements in a molar ratio of 1:1. The most commonly used component is the disodium salt of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA). The Regulation of the European Parliament and Council Regulation EC No 2003/2003 of 13 October 2003, there are requirements for the chelates used in agriculture. Within these conditions, the degree of complexation of the micro should be at least 80% of the declared, soluble in water, the total metal content. Download time micronutrient by the plant in the soil environment should correspond to the period of degradability. Too low degree of biodegradation may adversely affect the environment, causing remobilization heavy metals from bottom sediments and lead to phytotoxic complexes. Formal requirements resulted in the continued search for new chelating agents, and improve the technologies used. The aim of the study was to determine the degree of complexation of the selected ion trace element of a chelating substance at different reaction time. Using molar ratio of metal to ligand 1:1. The degree of complexation was determined by differential pulse voltammetry. These studies will determine the optimal reaction time micronutrients complexation by chelating agents commonly used in the fertilizer industry.

Keywords: chelate, micronutrients, liquid fertilizers

Teresa KRZYŚKO-ŁUPICKA¹, Magdalena MYSLEK¹ i Katarzyna BŁASZCZYK¹

WRAŻLIWOŚĆ NA OLEJKI ETERYCZNE ŚRODOWISKOWYCH LEKOOPORNYCH SZCZEPÓW *Escherichia coli*

SENSITIVITY TO THE ESSENTIAL OILS OF ENVIRONMENTAL, RESISTANT TO DRUGS STRAINS OF *Escherichia coli*

Abstrakt: W środowisku coraz powszechnej stwierdzana jest obecność lekoopornych szczepów *Escherichia coli*. Alternatywną drogę ich eliminacji mogą stanowić biodegradowalne i nietoksyczne substancje, między innymi olejki eteryczne. Celem pracy była ocena działania olejków eterycznych na środowiskowe lekooporne szczepy *Escherichia coli*. Materiał badawczy stanowiło 10 wyizolowanych ze środowiska naturalnego lekoopornych szczepów *E. coli*, w tym 8 glukuronidazo-dodatnich. Wrażliwość szczepów na takie antybiotyki, jak: ampicylina, amoksycylina, cefotaksym, chloramfenikol, cyprofloksacyna, ceftazydym, doksycyklina, gentamycyna, kanamycyna, trimetoprim, tetracyklina, streptomycyna, kwas nalidyksowy oraz na sulfonamidy, oznaczono na podłożu Mueller-Hinton. Metodą dyfuzyjną płytkowo-cylinderkową oceniono wrażliwość szczepów na olejki: tymiankowy, oregano, herbaciany, lemongrasowy, cytrynowy i kminkowy oraz tymol w stężeniach 1,5%; 1,0%; 0,5%; 0,25%. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że testowane szczepy *E. coli* wykazywały oporność na co najmniej połowę testowanych antybiotyków, a 90% z nich było odporne na ampicylinę i amoksycylinę. Także wrażliwość szczepów na testowane olejki eteryczne była zróżnicowana. Tylko olejek tymiankowy w stężeniach 1 i 1,5% zahamował rozwój 90% badanych szczepów *E. coli*. Olejki herbaciany, lemongrasowy, cytrynowy, oregano i kminkowy w testowanych stężeniach nie hamowały rozwoju testowanych szczepów *Escherichia coli*.

Słowa kluczowe: *Escherichia coli*, antybiotykooporność, olejki eteryczne

Wstęp

W ostatnich latach na świecie odnotowuje się wzrost oporności bakterii na antybiotyki [1], które są niezbędne dla zapobiegania, kontroli i leczenia zakażeń bakteryjnych u ludzi i zwierząt [2, 3]. Antybiotyki razem z odchodami zwierząt i ludzi przedostają się do wód powierzchniowych [4] oraz osadów dennych wód [5], powodując pojawienie się i występowanie w środowisku szczepów opornych. Selekcja bakterii wykazujących cechy oporności związana jest z nieprawidłowym zastosowaniem nie tylko antybiotyków, ale i środków dezynfekcyjnych w lecznictwie i sanacji pomieszczeń. Substancje antybakteryjne w stężeniach działających statycznie, a nie bakteriobójczo przyczyniają się do przeżywania szczepów niosących cechy oporności. Nabywanie oporności zarówno przez bakterie chorobotwórcze, jak i komensaliczne może zagrażać skuteczności leczenia infekcji u ludzi i prowadzenia dezynfekcji [6]. Tym bardziej, że oporność może zostać nabyta w drodze horyzontalnego transferu genów między mikroorganizmami, w wyniku adaptacji do substancji obecnej w środowisku lub aktywacji genów oporności, po kontakcie z substancją czynną [7]. Niezależnie od pochodzenia genów wyróżnia się 5 mechanizmów oporności (tab. 1).

¹ Samodzielna Katedra Biotechnologii i Biologii Molekularnej, Uniwersytet Opolski, ul kard. B. Kominka 6a, 45-035 Opole, tel. 77 401 60 57, email: teresak@uni.opole.pl

* Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'15, Jarnołtówek, 14-16.10.2015

Tabela 1

Mechanizmy oporności bakterii na antybiotyki [8]

Table 1

The mechanism resistant bacteria of antibiotics [8]

Mechanizm	Zastosowanie mechanizmu u bakterii
Inaktywacja enzymatyczna antybiotyków	Oporne gatunki z rodziny <i>Enterobacteriaceae</i> hydrolizują antybiotyki β -laktamowe z udziałem β -laktamaz
Zmiany strukturalne miejsca działania leku	Oporność <i>Pseudomonas aeruginosa</i> na fluorochinolony poprzez zmianę budowy enzymu gyrazy DNA
Zastąpienie miejsca docelowego inną cząsteczką, która nie posiada powinowactwa do leku	Produkcja białka o zmniejszonym powinowactwie do β -laktamów przez <i>Staphylococcus aureus</i> (MRSA)
Zmniejszenie przepuszczalności osłon komórkowych dla antybiotyku	Bakterie gramujemne są mniej podatne na działanie środków dezynfekcyjnych niż bakterie gramododatnie. Także mutanty wykazujące zmiany w przepuszczalności błony komórkowej poprzez jej ograniczenie lub wzmocnione wypłukiwanie („ <i>efflux</i> ”) były mniej podatne na działanie środków dezynfekcyjnych
Aktywne wypompowywanie leku z komórki	Pompy u szczepów <i>Pseudomonas aeruginosa</i> usuwają m.in. tetracykliny, β -laktamy

W 2010 r. Europejski Urząd do spraw Bezpieczeństwa Żywności (EFSA) opublikował raport na temat oporności na czynniki antybakteryjne wybranych bakterii zoonotycznych (*Salmonella* i *Campylobacter*) oraz wskaźnikowych (*Escherichia coli*, *Enterococcus* spp.) wyizolowanych od zwierząt i z żywności, w krajach Unii Europejskiej, w 2008 r. [1]. W raporcie nie uwzględniono jednak bakterii pochodzenia kałowego występujących w powietrzu, takich jak *Pantoea* sp., *Serratia* sp. [9], oraz w otoczeniu oczyszczalni ścieków - *Pseudomonas fluorescens* [9, 10].

Członkowie Unii zobowiązani są do monitorowania oporności na czynniki przeciwbakteryjne izolatów *Salmonella* i *Campylobacter* pochodzących od zwierząt i z żywności, natomiast w przypadku *E. coli* i enterokoków monitoring taki odbywa się na zasadach dobrowolności, chociaż ich obecność w środowisku świadczy o zanieczyszczeniach pochodzenia fekalnego [11, 12]. Należy też podkreślić, że jednym z najważniejszych sprawców zatruc pokarmowych jest *E. coli*. Większość szczepów *E. coli* przenosi się wraz z zanieczyszczoną wodą zarówno płynącą [13], jak i stojącą [14] oraz z żywnością [15]. Źródłem zakażenia może być także bezpośredni kontakt ze zwierzętami hodowlanymi, zwłaszcza bydłem [13, 14].

W związku z narastającą obecnością w środowisku bakterii *E. coli* coraz bardziej powszechne są na świecie zakażenia wywołane przez oporne szczepy, które stanowią poważny problem zdrowotny w medycynie [6].

W większości krajów w latach 2005-2008 odnotowano wzrost oporności tych bakterii na cefalosporyny trzeciej generacji oraz fluorochinolony [6]. Kaesbohrer i in. podają, że z przetestowanych 1462 komensalnych szczepów *E. coli* 68% wykazywało oporność na co najmniej jeden antybiotyk, a 57% było opornych na więcej niż jeden antybiotyk [15]. Najczęściej wykrywana jest oporność na tetracykliny, aminopenicyliny i sulfonamidy stosowane w weterynarii [16]. Alternatywną drogę eliminacji lekoopornych szczepów *E. coli* mogą stanowić biodegradowalne i nietoksyczne substancje, między innymi olejki eteryczne.

Celem pracy była ocena działania olejków eterycznych na lekooporne, środowiskowe szczepy *Escherichia coli*.

Materiały i metody

Materiał do badań stanowiło 10 lekoopornych, środowiskowych szczepów *E. coli*. W podłożu chromogennym TBX inkubowanym w temperaturze 44°C przez 24 godziny oceniono obecność glukuronidazy. Ocenę wrażliwości wyizolowanych szczepów na antybiotyki i sulfonamidy przeprowadzono metodą dyfuzyjno-krażkową w podłożu Mueller-Hinton, a profil oporności ustalano na podstawie rekomendacji CLSI. W badaniach zastosowano krążki firmy BTL wysycane antybiotykami, takimi jak: ampicylina (AM), amoksycylina (AX), cefotaksym (CXM), chloramfenikol (C), ciprofloksacyna (CIP), ceftazydim (CAZ), doksycyklina (DO), gentamycyna (CN), kanamycyna (K), trimetoprim (TMP), tetracyklina (TE), streptomycyna (S), kwas nalidyksowy (NA) oraz sulfonamidy (SULFA).

Równolegle metodą dyfuzyjną płytkowo-cylinderkową oceniono wrażliwość szczepów na olejki eteryczne: tymiankowy, oregano, herbaciany, lemongrasowy, cytrynowy i kminkowy oraz tymol, w stężeniach 1,5; 1,0; 0,5; 0,25%. Strefy zahamowania wzrostu podano w [mm].

Wyniki i omówienie wyników

Fakultatywnie beztlenowe, zasiedlające układ pokarmowy człowieka szczepy *E. coli* należą do gramujemnych bakterii zaliczanych do rodziny Enterobacteriaceae. Z 10 środowiskowych lekoopornych szczepów 8 posiadało geny kodujące enzym glukuronidazę (tab. 2). Podłoże TBX zawiera chromogen 5-bromo-4-chloroindolilo β -D-glukuronid, który pod wpływem glukuronidazy rozkładany jest na glukuronid i barwny kompleks, dzięki czemu kolonie przybierają niebieskozielony kolor. Obecność bakteryjnej β -glukuronidazy w jelicie grubym powoduje powstawanie związków karcynogennych, takich jak fenol lub indol, odpowiedzialnych za tworzenie nowotworów jelita, ważna jest więc eliminacja zagrożeń związanych z zakażeniami wywołanymi tą grupą szczepów *E. coli* [17].

Tabela 2

Wynik testu na obecność glukuronidazy

Table 2

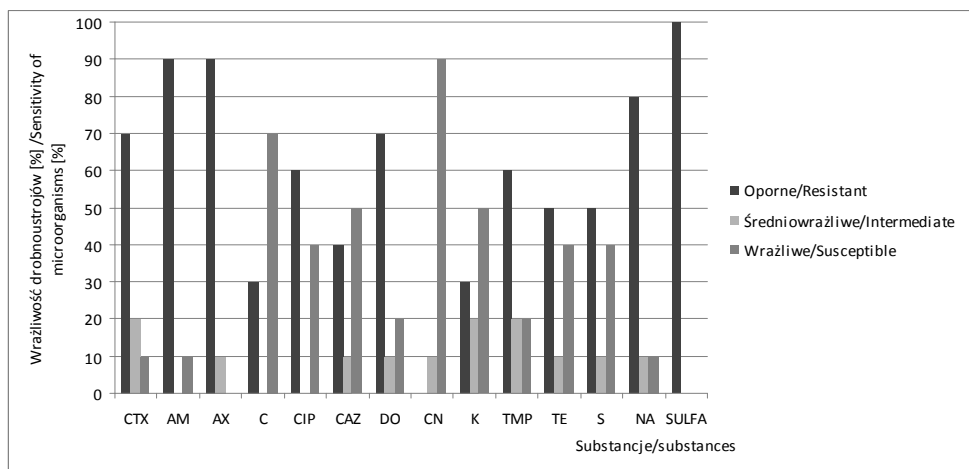
The result of the test for the presence of glukuronidase

Nr szczepu	Test na obecność glukuronidazy	Nr szczepu	Test na obecność glukuronidazy
4	+	65	+
6	-	67	+
20	+	68	+
48	+	81	+
50	+	88	-

Każdy z przebadanych szczepów wykazywał oporność na co najmniej połowę przetestowanych substancji antybakteryjnych, a szczep *E. coli* 88 był odporny na 5 antybiotyków i średnio odporny na amoksycylinę oraz doksycyklinę. Szczepy środowiskowe wykazują znacznie większą oporność na antybiotyki niż bakterie

zoonotyczne (wyizolowane od zwierząt). Według raportu EFSA (2009) w Polsce największą opornością na antybiotyki charakteryzują się bakterie *E. coli* wyizolowane od kury domowej [18].

Szczepy wyizolowane ze środowiska i odzwierzęce wykazują podobną oporność na tetracyklinę (50 i 49%) oraz cyprofloksacynę (60 oraz 62%). Oporność na gentamycynę szczepów odzwierzęcych *E. coli* wynosi od 1% (izolaty od bydła) do 7% (izolaty od kury domowej), natomiast szczepy środowiskowe nie wykazują oporności na gentamycynę [18]. W naszych badaniach wszystkie szczepy wykazywały całkowitą oporność na sulfonamidy, a 60% z nich wykazywało oporność zarówno na trimetoprim, jak i sulfonamidy (rys. 1). Sulfonamidy to pochodne sulfanilamidu stosowane powszechnie jako leki przeciwbakteryjne. Obecnie wiele gatunków bakterii jest opornych na sulfonamidy i dlatego w leczeniu stosuje się połączenie trimetoprimu i sulfametoksazolu (związek należący do grupy sulfonamidów). Połączenie tych dwóch związków wykazuje działanie bakteriobójcze w stosunku do *E. coli*, *Proteus* sp. i *Enterobacter* sp.



Rys. 1. Lekooporność szczepów *Escherichia coli*

Fig. 1. The resistant strains of *Escherichia coli*

Równolegle oceniono potencjalną możliwość zastosowania olejków eterycznych jako naturalnych środków antybakteryjnych. W badaniach nad ograniczaniem rozwoju lekoopornych szczepów *E. coli* zastosowano handlowe olejki eteryczne o zróżnicowanym składzie chemicznym (tab. 3), które, uwzględniając główną substancję czynną olejku, podzielono na 6 grup:

1. tymol - olejek tymiankowy
2. karwakrol, sabinen - olejek oregano
3. citral - olejek lemongrasowy
4. 1 - terpinen-4-ol i α -terpinen - olejek z drzewa herbacianego
5. limonen, α i β -pinen - olejek cytrynowy
6. karwon, limonen - olejek kminkowy

Tabela 3

Skład olejków eterycznych [19-23]

Table 3

The composition of essential oils [19-23]

Testowany olejek	Substancje czynne
Herbacyany	Terpinen-4ol (29-45%), γ -terpinen (12-23%), α -terpinen (8-11%), α -terpineol (2-7%) 1,8-cyneol (2-16%), p-cymen (1-12%), α -pinen (2-5%) limonen (1-6%)
Tymiankowy	Tymol (38,1%), karwakrol (2,3%), p-cymen (29,1%), terpinen (5,2%), linalol (3,7%) kariofyllen (3,1%)
Cytrynowy	Limonen (48,27%), β -pinen (15,14%) α -pinen (11,06%), γ -terpinen (4,8%), β -myrcen (4,11%) citral i jego izomery (łącznie 11,4%)
Kminkowy	Karwon (55,4-71,6%), limonen (25,0-40,4%), dihydrokarwon (0,03-0,12%)
Oregano	Sabinen (5,24-19,41%), tlenek kariofilenu (6,07-19,21%), β -kariofilen (3,29-12,00%), karwakrol (2,16-6,08%)
Lemongrasowy	Citral (68,95%), linalol, borneol

Środowiskowe, lekooporne szczepy *E. coli* wykazały całkowitą oporność na testowane stężenia większości olejków eterycznych: herbacianego, kminkowego, cytrynowego, oregano i lemongrasowego. Natomiast z wyjątkiem szczepu *E. coli* 65 były wrażliwe na działanie olejku tymiankowego w stężeniach 1,0 i 1,5%, a strefy zahamowania wzrostu tych szczepów wynosiły od 16 do 26 mm (tab. 4). Kędzia i in. także wskazują na bakteriobójcze działanie tymolu na szczepy *E. coli*, a dodatkowo podkreślają, że podobny efekt wykazuje jego pochodna - karwakrol [24]. W naszych badaniach żaden z testowanych szczepów nie wykazał wrażliwości na testowane stężenia olejku oregano, którego głównymi składnikami są sabinen i karwakrol. Ponadto wykazano, że roztwór tymolu w stężeniach 0,25, 0,5, 1,0 i 1,5% nie hamował rozwoju tych szczepów. Sugeruje to, że zaobserwowane działanie antybakteryjne olejku tymiankowego jest efektem synergicznego oddziaływania tymolu z innymi substancjami czynnymi wchodzącymi w skład tego olejku.

Aktywność antybakteryjna olejków eterycznych zależy nie tylko od rodzaju i zastosowanego stężenia olejku, ale warunkowana jest aktywnością poszczególnych jego składników. Skład chemiczny olejków, a głównie stężenie substancji czynnych ma istotny wpływ na stopień ograniczenia rozwoju mikroorganizmów.

Tabela 4

Strefy zahamowanego wzrostu testowanych szczepów *E.coli* w obecności olejku tymiankowego

Table 4

Zones of the stopped growth tested strains of *E.coli* in the presence of thyme oil

Olejek i jego stężenie [%]	Strefy zahamowania wzrostu szczepów <i>E. coli</i> [mm]									
	4	6	20	48	50	65	67	68	81	88
Olejek tymiankowy										
0,25	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0,5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1,0	17	16	16	17	16	0	19	20	17	22
1,5	19	22	17	23	18	0	25	26	21	26

Poznanie zależności pomiędzy składem chemicznym olejków a ich działaniem antimikrobiologicznym ma duże znaczenie ze względu na potencjalną możliwość zastosowania preparatów opartych na olejkach eterycznych jako naturalnych środków przeciw bakteriom gatunku *E. coli*.

Podsumowanie i wnioski

Przeprowadzone badania wykazują, że zdolność do selekcji szczepów opornych na daną substancję czynną jest zróżnicowana w obrębie jednego gatunku. Przebadane środowiskowe szczepy *E. coli* stanowią zagrożenie dla człowieka ze względu na wysoką oporność na antybiotyki i sulfonamidy oraz większość testowanych olejków eterycznych. Szczepy *E. coli* o wykazanej lekooporności były całkowicie odporne na testowane stężenia większości olejków eterycznych: herbacianego, kminkowego, cytrynowego, oregano i lemongrasowego. Jedynie olejek tymiankowy w stężeniu 1,0 i 1,5% może stanowić alternatywę w procesach higienizacji środowiska.

Literatura

- [1] European Food Safety Authority (EFSA). Joint opinion on antimicrobial resistance (AMR) focused on zoonotic infections. EFSA J. 2013;7:1372. http://www.efsa.europa.eu/sites/default/files/scientific_output/files/main_documents/1372.pdf.
- [2] Aarestrup FM, Patrick F, Kahlmeter G. Antimicrobial susceptibility testing. Clinical break points and epidemiological cut-off values. 2007;2. <http://www.crl-ar.eu/pdf/newsletters/11%2007%20Newsletter%20No%20%202.pdf>.
- [3] FAO/WHO/OIE. Joint FAO/OIE/WHO expert meeting on critically important antimicrobials. Report of a meeting held in FAO, Rome, Italy, November 2007, Geneva, Switzerland. 2008; http://www.who.int/foodborne_disease/resources/Report_CIA_Meeting.pdf.
- [4] Huang J-J, Hu H-Y, Lu S-Q, Li Y, Tang F, Lu Y, et al. Monitoring and evaluation of antibiotic-resistant bacteria AT a municipal wastewater treatment plant in China. Environ Int. 2012;42:31-36. DOI: 10.1016/j.envint.2011.03.001.
- [5] Velicu M, Suri M. Presence of steroid hormones and antibiotics in surface water of agricultural, suburban and mixed-use areas. Environ Monit Assess. 2009;154:349-359. DOI: 10.1007/s10661-008-0402-7.
- [6] European Centre for Disease Prevention and Control (ECDC). Antimicrobial resistance surveillance in Europe 2009. Annual Report of the European Antimicrobial Resistance Surveillance Network (EARS-Net). Stockholm. 2010; http://www.ecdc.europa.eu/en/publications/Publications/1011_SUR_annual_EARS_Net_2009.pdf.
- [7] Stanton TB. A call for antibiotic alternatives research. Trends Microbiol. 2013;21(3):111-113. DOI: 10.1016/j.tim.2012.11.002.
- [8] Cantón R. Antibiotic resistance genes from the environment: a perspective through newly identified antibiotic resistance mechanisms in the clinical setting. CMI. 2009;15(Suppl.1):20-25. DOI: 10.1111/j.1469-0691.2008.02679.x.
- [9] Korzeniewska E, Filipkowska Z, Gotkowska-Płachta A, Janczukowicz W. Bakteriologiczne zanieczyszczenie powietrza na terenie i w otoczeniu oczyszczalni ścieków z systemem filtrów gruntowo-roślinnych. Woda - Środ - Obszary Wiejskie. 2008;1(22):161-173. https://www.researchgate.net/publication/228916829_Bakteriologiczne_zanieczyszczenie_powietrza_na_terenie_iw_otoczeniu_oczyszczalni_sciekow_z_systemem_filtrow_gruntowo-roslinnych.
- [10] Przybulewska K, Czupryniak M. Microbial quality of air in various seasons under the influence of emissions from sewage treatment plant. Environ Protect Eng. 2006;32(3):25-30. http://epe.pwr.wroc.pl/2006/Przybulewska_3-2006.pdf.
- [11] Bartoszewicz M, Michalska M, Cieszyńska M. Antybiotykooporność bakterii heterotroficznych jako skutek zanieczyszczenia środowiska. Medycyna Środowisk. 2014;17(4):38-46. <http://yadda.icm.edu.pl/yadda/element/bwmeta1.element.psjd-617711e9-5558-40b0-8cdc-fbc7ef2ef824>.
- [12] Frąk M, Jankiewicz U. Liczebność *Escherichia coli* jako potencjalny wskaźnik użytkowania zlewni Górnej Narwi. Pol J Agron. 2013;15:3-7. http://www.iung.pulawy.pl/PJA/wydane/15/PJA15str3_7.pdf.
- [13] Solomon EB, Yaron S, Matthews KR. Transmission of *Escherichia coli* O157:H7 from contaminated manure and irrigation water to lettuce plant tissue and its subsequent internalization. Appl Environ Microbiol. 2002;68(1):397-400. DOI: 10.1128/AEM.68.1.397-400.2002.

- [14] Bis H, Mędręła-Kuder E. Czystość mikrobiologiczna mleka i jego produktów dostarczanych przez indywidualnych producentów na plac targowy Stary Kleparz w Krakowie. *Hygiene Public Health*. 2011;46(1):57-63. <http://www.h-ph.pl/pdf/hyg-2011/hyg-2011-1-057.pdf>.
- [15] Kaesbohrer A, Schroeder A, Tenhagen BA, Alt K, Guerra B, Appel B. Emerging antimicrobial resistance in commensal *Escherichia coli* with public health relevance. *Zoonoses Public Health*. 2012;59:158-165. DOI: 10.1111/j.1863-2378.2011.01451.x.
- [16] Merle R, Hajek P, Kaesbohrer A, Hegger-Gravenhorst Ch, Mollenhauer Y, Robanus M, et al. Monitoring of antibiotic consumption in livestock: a German feasibility study. *Prev Vet Med*. 2012;104(1-2):34-43. DOI: 10.1016/j.prevetmed.2011.10.013.
- [17] Nowak A, Libudysz Z. Karcynogenność mikroorganizmów jelitowych. *Żywność. Nauka. Technol. Jakość*. 2008;6(61):25-39. [http://www.ptz.org/zyw/wyd/czas/2008,%206\(61\)/03_Nowak.pdf](http://www.ptz.org/zyw/wyd/czas/2008,%206(61)/03_Nowak.pdf)
- [18] European Union summary report on antimicrobial resistance in zoonotic and indicator bacteria from animals and food in the European Union in 2009. *EFSA J*. 2001;9(7):104-129. DOI: 10.2903/j.efsa.2011.2154.
- [19] Kędzia B, Alkiewicz J, Han S. Znaczenie olejku z drzewa herbacianego w fitoterapii. *Cz. I. Skład olejku i jego właściwości biologiczne*. *Post Fitoterapii*. 2000;2:36-40. <http://www.czytelniamedyczna.pl/2437,znaczenie-olejku-z-drzewa-herbacianego-w-fitoterapii-cz-i-sklad-olejku-i-jego-wl.html>.
- [20] Sienkiewicz M, Wasiela M. Aktywność olejków tymiankowego i lawendowego wobec opornych na antybiotyki szczepów klinicznych *Pseudomonas aeruginosa*. *Post Fitoterapii*. 2012;3:139-145. <http://www.czytelniamedyczna.pl/4188,aktywnosc-olejkow-tymiankowego-i-lawendowego-wobec-opornych-na-antybiotyki-szcze.html>.
- [21] Białoń M, Krzyśko-Lupicka T, Koszałkowska M, Wieczorek P. Chemical composition of lemon essential oils and their fungicidal activity against *Candida* yeasts. *Mycopathologia*. 2014;177:29-39. DOI: 10.1007/s11046-013-9723-3.
- [22] Seidler-Łożykowska K, Król D, Bocianowski J. Zawartość olejku eterycznego i jego skład w owocach pochodzących z kolekcji kminku zwyczajnego (*Carum carvi* L.). *Rośliny Oleiste*. 2010;XXXI:145-158. [http://biblioteka.ihar.edu.pl/oilseed_crops.php?field\[slova_kluczowe\]=&field\[autor\]=&id=38&idd=668&podzial_id=1&podzial_idd=#lib](http://biblioteka.ihar.edu.pl/oilseed_crops.php?field[slova_kluczowe]=&field[autor]=&id=38&idd=668&podzial_id=1&podzial_idd=#lib).
- [23] Kosakowska O, Bączek K, Gieszprych A, Węglarz Z. Ocena składu chemicznego olejku eterycznego dziko rosnących populacji lebiodki pospolitej (*Organum vulgare* L.). *Pol J Agron*. 2013;15:60-64. http://www.iuag.pulawy.pl/PJA/wydane/15/PJA15str60_64.pdf.
- [24] Kędzia B, Hołderna-Kędzia E. Działanie terpenów roślinnych na drobnoustroje. *Post Fitoterapii*. 2012;4:226-229. http://www.postepyfitoterapii.pl/wp-content/uploads/2014/11/pf_2012_226-229.pdf.

SENSITIVITY TO THE ESSENTIAL OILS OF ENVIRONMENTAL, RESISTANT TO DRUGS STRAINS OF *Escherichia coli*

Chair of Biotechnology and Molecular Biology, University of Opole, Poland

Abstract: In an environment increasingly common finding is the presence of antibiotic-resistant strains of *Escherichia coli*. An alternative way to eliminate them can provide biodegradable and non-toxic substances, including essential oils. The aim of this study was to evaluate the effect of essential oils on environmental, antibiotic-resistant strains of *Escherichia coli*. The research material consisted of 10 isolated from the environment, antibiotic-resistant strains of *E. coli*, including 8 glucuronidase-positive. Using the Mueller-Hinton medium was evaluated the sensitivity to antibiotics such as ampicillin, amoxicillin, cefotaxime, chloramphenicol, ciprofloxacin, ceftazidime, doxycycline, gentamycin, kanamycin, trimethoprim, tetracycline, streptomycin, nalidixic acid and sulfonamides. Using the platelet-cylinders diffusion method was assessed the sensitivity of the strains on essential oils: thyme, oregano, tea tree, lemongrass, lemon, and caraway, at concentrations of 1.5%; 1.0%; 0.5%; 0.25%. Based on the results, it was found that the tested strains of *E. coli* were resistant to at least half of the used antibiotics and 90% of them showed resistance to ampicillin, and amoxicillin. Also, the sensitivity of the strains to tested essential oils has been diverse. Only thyme oil in a concentration of 1.5% inhibited growth of 90% of the tested strains of *E. coli*. On the other hand, oregano oil in a concentration of 1.5% inhibited the development of 3 out of 10 tested strains. Oils of tea, lemongrass, lemon and caraway, at the mentioned concentrations have been not bactericidal against strains of *Escherichia coli*.

Keywords: *Escherichia coli*, antibiotic resistance, essential oils

Edyta KUDLEK¹, Jolanta BOHDZIEWICZ¹, Mariusz DUDZIAK¹ i Klaudiusz GRÜBEL²

OZNACZANIE WYBRANYCH NIESTEROIDOWYCH LEKÓW PRZECIWBÓŁOWYCH I PRZECIWPALNYCH W ŚRODOWISKU WODNYM

DETERMINATION OF SELECTED NONSTEROIDAL ANTI-INFLAMMATORY DRUGS IN THE AQUATIC ENVIRONMENT

Abstrakt: Obecność związków farmaceutycznych w środowisku wodnym wymusza opracowanie skutecznej metody ich monitoringu. W pracy przedstawiono opracowany sposób oznaczenia wybranych związków farmaceutycznych z grupy niesteroidowych leków przeciwbólowych i przeciwzapalnych, tj. ibuprofenu i diklofenaku. Do wydzielenia analitów zastosowano ekstrakcję do fazy stałej (SPE), a do analizy jakościowo-ilościową chromatografię gazową sprzężoną z detektorem masowym (GC-MS). Opracowana procedura analityczna umożliwia rozdział i oznaczenie ilościowe mieszaniny związków farmaceutycznych z zadowalającą powtarzalnością i dokładnością. Wyznaczone wartości stopni odzysku dają możliwość pełnej kontroli ilościowego oznaczenia badanych farmaceutyków w próbkach wodnych. Powyższa metoda może znaleźć zastosowanie do kontroli analitycznej przebiegu procesów uzdatniania wód naturalnych i doczyszczania ścieków pod kątem eliminacji związków farmaceutycznych.

Słowa kluczowe: diklofenak, ibuprofen, ekstrakcja SPE, GC-MS (EI)

Wprowadzenie

Przemysł farmaceutyczny jest jedną z najprężniej rozwijających się gałęzi gospodarki w Unii Europejskiej. Na unijnym rynku farmaceutycznym zarejestrowanych jest ponad 3000 różnych specyfików farmaceutycznych [1]. Według PharmaExpert, wartość całego rynku farmaceutycznego w Polsce w pierwszym półroczu 2014 roku wyniosła 14 mld zł i była o 1,9% większa niż w 2013 roku w tym samym okresie [2]. Wzrost produkcji farmaceutyków podyktowany jest wydłużeniem się średniej długości życia związanej z postępem w diagnostyce i leczeniu chorób oraz szerokiej dostępności leków, szczególnie tych dostępnych bez recepty. Skutkuje to ciągłym uwalnianiem tych substancji oraz ich metabolitów do środowiska. Obecność związków farmaceutycznych w środowisku wodnym stanowi potencjalne zagrożenie dla tych ekosystemów, a tym samym dla zdrowia człowieka [3, 4]. Do substancji najpowszechniej identyfikowanych w środowisku wodnym zalicza się specyfiki z grupy niesteroidowych leków przeciwbólowych i przeciwzapalnych [5].

Całkowite usunięcie związków farmaceutycznych ze ścieków lub z wód powierzchniowych stanowiących potencjalne źródło wody do picia jest zabiegiem trudnym ze względu na polarny charakter mikrozanieczyszczeń farmaceutycznych oraz ich słabą podatnością na rozkład biochemiczny [6, 7]. Zadowalające stopnie usunięcia farmaceutyków osiągane są w ciągach technologicznych opartych na zaawansowanych

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: edyta.kudlek@polsl.pl

² Instytut Ochrony i Inżynierii Środowiska, Akademia Techniczno-Humanistyczna, ul. Willowa 2, 43-309 Bielsko-Biała, tel. 33 827 91 57, fax 33 827 91 01, email: kgrubel@ath.bielsko.pl

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

technologiach oczyszczania strumieni wodnych, do których zalicza się między innymi techniki membranowe - nanofiltrację i odwróconą osmozę [8] oraz zaawansowane procesy utleniania - ozonowanie [9] i utlenianie fotokatalityczne [10, 11]. Jednak obecnie wyzwaniem wciąż stanowią procedury analityczne tych mikrozanieczyszczeń w środowisku wodnym z uwagi na brak opracowanych referencyjnych metod.

W pracy przedstawiono procedurę oznaczenia stężenia dwóch związków farmaceutycznych w mieszaninie należących do grupy niesteroidowych leków przeciwbólowych i przeciwzapalnych - diklofenaku, będącego pochodną kwasu aminofenylooctowego, oraz ibuprofenu sklasyfikowanego jako pochodna kwasu propionowego. Metoda analityczna oparta jest na wyizolowaniu badanych analitów z próbek wody za pomocą ekstrakcji do fazy stałej (SPE - ang. *Solid Phase Extraction*) oraz oznaczeniu ich przy wykorzystaniu chromatografii gazowej sprzężonej z detektorem masowym (GC-MS). Opracowana procedura może posłużyć do określenia stężenia farmaceutyków w środowisku wodnym oraz oceny skuteczności procesów uzdatniania wód, jak również doczyszczania ścieków pod kątem mikrozanieczyszczeń o aktywności farmaceutycznej.

Materiały i metodyka badań

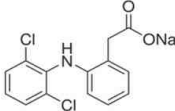
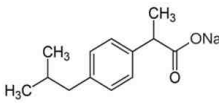
Wzorce niesteroidowych leków przeciwzapalnych i przeciwbólowych w postaci soli sodowej diklofenaku (DCL) i ibuprofenu (IBU) o czystości > 98% pochodziły z firmy Sigma-Aldrich (Poznań, Polska) (tab. 1).

Charakterystyka fizykochemiczna wybranych farmaceutyków

Tabela 1

Physicochemical characteristics of the selected pharmaceuticals

Table 1

Związek farmaceutyczny	Sól sodowa diklofenaku	Sól sodowa ibuprofenu
Wzór strukturalny		
Wzór sumaryczny	$C_{14}H_{10}Cl_2NNaO_2$	$C_{13}H_{17}O_2Na$
Masa molowa	318,13 g/mol	228,26 g/mol

Jako czynnik upochadniający (reakcja silylacji) wybrano N-metyl-N-(trimetylsilyl)-trifluoroacetamid (MSTFA) firmy Sigma-Aldrich (Poznań, Polska). W badaniach wykorzystano ponadto metanol firmy Avantor Performance Materials Poland S.A. (Gliwice, Polska). W trakcie ekstrakcji do fazy stałej (SPE) stosowano kolumnienki jednorazowe Supelclean™ ENVI-8 o objętości 6 cm³ (1,0 g) i komorę ciśnieniową SPE firmy Supelco (Poznań, Polska).

Do badań procesu ekstrakcji użyto dwóch roztworów wodnych sporządzonych na bazie wody zdejonizowanej z dodatkiem wzorców DCL i IBU o stężeniu 0,5 oraz 1 mg/dm³. Odczyn wód korygowano do wartości pH = 7 przy użyciu 0,1 mol HCl/dm³ lub 0,1 mol NaOH/dm³. Z kolei w celu oceny liniowości odpowiedzi detektora masowego oraz

instrumentalnej granicy detekcji analizie chromatograficznej poddano DCL i IBU w stężeniach od 0,2 do 2 mg/cm³. Wzorce poddane były wyłącznie reakcji siliacji.

W celu umożliwienia oznaczenia chromatograficznego GC-MS analitów z próbek wody o objętości 20 cm³ (pH = 7) wydzielano badane farmaceutyki z użyciem ekstrakcji do fazy stałej (SPE) w kolumnienkach wypełnionych złożem oktylosilanowy (C₈). Złoże przed ekstrakcją przemywano 5 cm³ metanolu oraz kondycjonowano wodą zdejonizowaną o pH = 7. Następnie podawano na kolumnienkę ekstrakcyjną próbkę wody. Po zakończonej ekstrakcji złoże osuszano przez 5 min pod próżnią. Ekstrakt eluowano 3 cm³ metanolu i poddawano osuszaniu pod strumieniem azotu.

Ekstrakty uzyskane po osuszeniu w strumieniu azotu poddawano upochodnieniu czynnikiem siliującym - MSTFA w ilości 10 mm³. Po 35-minutowym czasie reakcji w temperaturze 55°C otrzymano pochodne trimetylosililowe (TMS) badanych farmaceutyków, które analizowano chromatograficznie. Oznaczenia przeprowadzano z wykorzystaniem chromatografu gazowego sprzężonego z detektorem masowym (GC-MS - EI), model Saturn 2100 T firmy Varian (Warszawa, Polska). Ekstrakt rozdzielano w kolumnie SLBTM - 5 ms firmy Supelco (Poznań, Polska) o wymiarach 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm o programie temperaturowym pieca kolumny: 80°C (8 min), 10°C/min do 300°C (5 min). Pozostałe parametry temperaturowe były następujące: iniektor - 230°C, pułapka jonowa - 180°C, źródło jonów - 290°C. Fazę nośną stanowił hel - przepływ 1,1 cm³/min. Nastrzyki próbki o objętości 1 mm³ wykonywano manualnie przy pomocy mikrostrzykawki o pojemności 10 mm³ firmy Hamilton. Detektor masowy pracował w trybie rejestracji jonów w zakresie od 70 do 400 m/z.

Wyniki i dyskusja

W celu kalibracji wskazań detektora masowego wykonano krzywe wzorcowe oparte o roztwory wzorcowe soli sodowej diklofenaku oraz soli sodowej ibuprofenu przygotowane w metanolu w zakresie stężeń od 0,2 do 2 mg/cm³. Liniowość odpowiedzi detektora masowego sprawdzono metodą regresji liniowej (rys. 1).

Na podstawie otrzymanych w trakcie analizy chromatograficznej chromatogramów (rys. 2) oraz widm masowych uzyskanych pochodnych sililowych leków (rys. 3) określono czasy retencji oraz jony charakterystyczne, które zestawiono w tabeli 2.

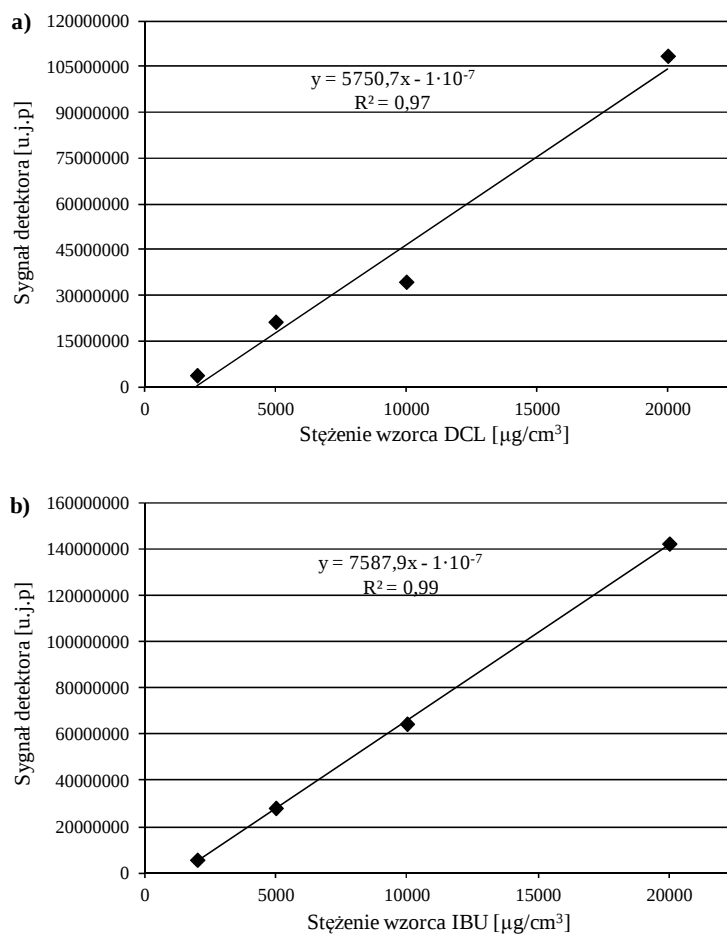
Tabela 2
Parametry analizy jakościowej

Parameters of the qualitative analysis

Wzorzec	Jony charakterystyczne [m/z]	Czas retencji, $t_R \pm SD$ ($n = 5$)* [min]	CV [%] ($n = 5$)	IDL [ng/mm ³]
IBU-(TMS) ₂	350, 263, 234, 161, 117	18,429 ± 0,059	2,82	2
DCL-TMS	352, 277, 242, 214, 179	24,319 ± 0,063	1,50	11

* n - liczba powtórzeń

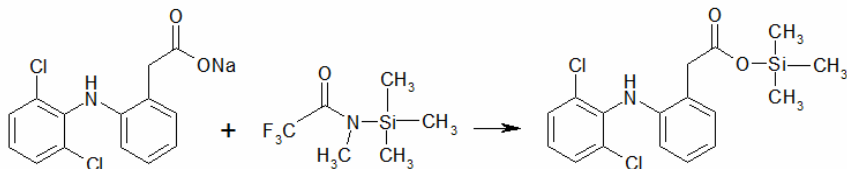
Instrumentalną granicę oznaczalności (*Instrumental Detection Limit* IDL) dla badanych związków wyznaczono przy założeniu ilorazu sygnału (S) do szumu (N) wynoszącego ≥ 3 (tab. 2).

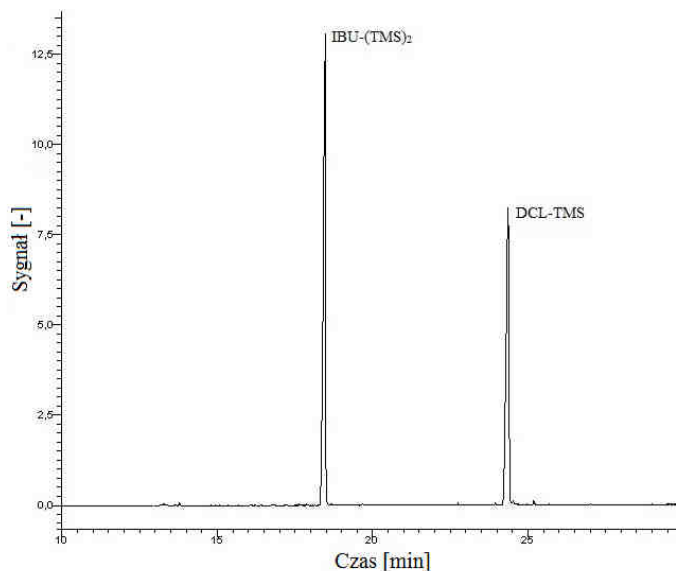


Rys. 1. Krzywa kalibracyjna oznaczania DCL (a) oraz IBU (b) metodą chromatografii GC-MS (u.j.p. - umowna jednostka powierzchni)

Fig. 1. Calibration curve of DCL (a) and IBU (b) determination by the GC-MS method (u.j.p. - the conventional area unit)

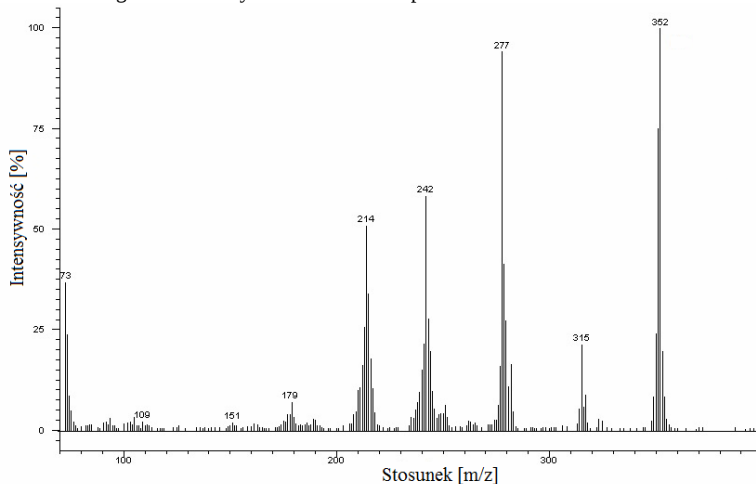
Na podstawie analizy uzyskanych widm masowych można przypuszczać, że reakcja powstawania pochodnych trimetylosililowych diklofenaku przebiega zgodnie z równaniem:





Rys. 2. Chromatogram GC-MS pochodnych siliowych ibuprofenu i diklofenaku

Fig. 2. GC-MS chromatogram of the silyl derivatives of ibuprofen and diclofenac



Rys. 3. Widmo masowe pochodnej siliowej diklofenaku

Fig. 3. Mass spectrum of the silyl derivative of diclofenac

Przyjęta procedura analityczna pozwoliła na rozdział badanych siliłanowych pochodnych związków farmaceutycznych. Piki dla pochodnej ibuprofenu oraz diklofenaku posiadają zróżnicowane czasy retencji i charakteryzowane są przez jony o zróżnicowanych masach m/z . Niska wartość odchyłeń standardowych dla czasu retencji obu badanych związków świadczy o bardzo małej różnicy pomiędzy wartościami tego parametru

uzyskanymi dla wielu powtórzeń rozdziałów chromatograficznych. Umożliwia to bardzo dokładną identyfikację badanych związków farmaceutycznych zawartych w próbkach wody na podstawie porównania czasu ich retencji wyznaczonego w trakcie analizy wzorca. Wartości współczynnika zmienności (CV), będącego miarą powtarzalności pomiarów, nie przekraczają 3%, co jest bardzo zadowalające.

W trakcie identyfikacji i oceny stężenia związków farmaceutycznych w wodach powierzchniowych oraz ściekach poddawanych procesom ich oczyszczania kluczową rolę odgrywa powtarzalność wyników oznaczeń ilościowych. Analiza ilościowa DCL i IBU przeprowadzona została na podstawie wyznaczenia pola powierzchni pików dla pochodnych farmaceutyków. W tabeli 3 przedstawiono wyniki obliczeń precyzji odpowiedzi detektora masowego MS dla czterech poziomów zawartości pochodnych farmaceutyków podawanych na kolumnę chromatograficzną.

Tabela 3

Precyzja odpowiedzi detektora MS

Table 3

Precision of the MS detector response

Wzorzec	Stężenie [$\mu\text{g}/\text{mm}^3$]			
	0,2	0,5	1	2
	CV [%] (n = 5)			
IBU	1	1	5	3
DCL	1	2	1	2

Wartość współczynnika zmienności wykonanych pomiarów w większości przypadków nie przekracza 3%. Wyjątek stanowi oznaczenie IBU dla stężenia $1 \mu\text{g}/\text{mm}^3$ (CV = 5%). Rezultaty te potwierdzają dużą powtarzalność prowadzonych pomiarów.

Kolejnym parametrem charakteryzującym omawianą metodę analityczną jest stopień odzysku oznaczanych związków oraz powtarzalność metody w trakcie wykonywania analiz rzeczywistych próbek wody. Analizie poddano roztwory wodne zawierające wzorce badanych farmaceutyków w stężeniach 0,5 oraz $1 \text{ mg}/\text{dm}^3$ (tab. 4). Wyznaczono również granicę oznaczalności metody (*Limit of Quantification* LOQ).

Tabela 4

Powtarzalność metody analitycznej i granica oznaczalności LOQ w procesie oznaczania wzorców IBU i DCL

Table 4

Repeatability of the analytical method and the limit of quantification LOQ in the determination process of analytical standards of IBU and DCL

Wzorzec	Stężenie w wodzie modelowej				LOQ* [ng/dm³]
	0,5 mg/dm³		1 mg/dm³		
	Odzysk [%] (n = 5)	SD [%]	Odzysk [%] (n = 5)	SD [%]	
IBU	55	4	60	9	16
DCL	78	3	85	4	44

* dla S/N = 10

Granica oznaczalności LOQ metody dla IBU w badanym roztworze wodnym wyniosła $16 \text{ ng}/\text{dm}^3$, natomiast dla DCL - $44 \text{ ng}/\text{dm}^3$.

Dokładność oznaczeń opracowanej metody analitycznej wyznaczona na podstawie obliczonych stopni odzysku w przypadku pochodnej kwasu aminofenylooctowego (DCL) była bardzo dobra - stopień odzysku dla roztworów o wyższym stężeniu wzorców farmaceutyków wyniósł 85%. Niższy stopień odzysku (60%) uzyskano dla pochodnej kwasu propionowego (IBU). Powtarzalność otrzymanych wyników wyznaczona na podstawie odchylenia standardowego była zadowalająca, jej wartość mieściła się w przedziale od 3 do 9%.

Wnioski

- Przedstawiona procedura analityczna umożliwia rozdział i oznaczenie ilościowe mieszaniny dwóch związków farmaceutycznych z grupy niesteroidowych leków przeciwbólowych i przeciwzapalnych zawartych w wodach w stężeniu 1 i 0,5 mg/dm³ z zadowalającą powtarzalnością i dokładnością.
- Wyznaczone wartości stopni odzysku dają możliwość pełnej kontroli ilościowego oznaczenia badanych farmaceutyków w próbkach wodnych.
- Powyższa metoda może znaleźć zastosowanie do kontroli analitycznej przebiegu procesów uzdatniania wód naturalnych i doczyszczania ścieków ze związków aktywnych farmaceutycznie.

Literatura

- [1] Touraud E, Roig B, Sumpter JP, Coetsier C. *Int J Hygiene Environ Health*. 2011;214:437-441. DOI: 10.1016/j.ijheh.2011.06.003.
- [2] Pharmaexpert/Rynek Zdrowia. <http://www.pharmaexpert.pl/> (dostęp w dniu 11.01.2015).
- [3] Kumar A, Xagoraki I. *Sci Total Environ*. 2010;408:5972-5989. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2010.08.048.
- [4] Schwarzenbach RP, Escher BI, Fenner K, Hofstetter TB, Johnson CA, Von Gunten U, et al. *Science*. 2006;313:1072-1077. DOI: 10.1126/science.1127291.
- [5] Farré M, Petrovic M, Gros M, Kosjek T, Martinez E, Heath E, et al. *Talanta*. 2008;76:580-590. DOI: 10.1016/j.talanta.2008.03.055.
- [6] Schröder HFR, Tambosi JL, Sena RF, Moreira RFPM, José HJ, Pinnekamp J. *Water Sci Technol*. 2012;65:833-839. DOI: 10.2166/wst.2012.828.
- [7] Behera SK, Kim HW, Oh J-E, Park H-S. *Sci Total Environ*. 2011;409:4351-4360. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2011.07.015.
- [8] Radjenovic J, Petrovic M, Ventura F, Barcelo D. *Water Res*. 2008;42:3601-3610. DOI: 10.1016/j.watres.2008.05.020.
- [9] Aguinaco A, Beltrán FJ, García-Araya JF, Oropesa A. *Chem Eng J*. 2012;189-190:275-282. DOI: 10.1016/j.cej.2012.02.072.
- [10] Salgado R, Pereira VJ, Carvalho G, Soeiro R, Gaffney V, Almeida C, et al. *J Hazard Mater*. 2013;244-245:516-527. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2012.10.039.
- [11] Gurkan YY, Turkten N, Hatipoglu A, Cinar Z. *Chem Eng J*. 2012;184:113-124. DOI: 10.1016/j.cej.2012.01.011.

DETERMINATION OF SELECTED NONSTEROIDAL ANTI-INFLAMMATORY DRUGS IN THE AQUATIC ENVIRONMENT

¹ Institute of Water and Wastewater Engineering, Silesian University of Technology, Gliwice, Poland

² Institute of Environmental Protection and Engineering, University of Bielsko-Biala, Poland

Abstract: The presence of pharmaceutical compounds in the aquatic environment requires the development of an effective monitoring method. The paper presents the developed procedure of determination of pharmaceutical compounds selected from the group of nonsteroidal anti-inflammatory drugs - ibuprofen and diclofenac. To isolate selected compounds from the tested water the solid phase extraction (SPE) was employed. The quantitative and qualitative analysis was carried out by gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC-MS). Described analytical procedure allows to separate and quantificat pharmaceutical mixtures with a satisfactory reproducibility and accuracy. The values of the recovery degree confer the possibility of the complete quantitative control of tested pharmaceuticals in water samples. The described method can be used to control the analytical processes of natural water purification and wastewater treatment from pharmaceutical compounds.

Keywords: diclofenac, ibuprofen, SPE, GC-MS (EI)

Alicja MACHNICKA¹ i Ewelina NOWICKA¹

HIGIENIZACJA OSADU ŚCIEKOWEGO WYKORZYSTYWANEGO ROLNICZO WE WSTĘPNEJ OBRÓBCE I DWUSTOPNIOWEJ FERMENTACJI

HYGIENISATION OF SEWAGE SLUDGE AFTER PRE-TREATMENT AND TWO-STAGE ANAEROBIC DIGESTION FOR THE APPLICATION IN AGRICULTURE

Abstrakt: Wykorzystanie ustabilizowanego osadu ściekowego w rolnictwie jest regulowane przez ustawodawstwo dotyczące kontroli zawartości bakterii, robaków pasożytniczych i metali ciężkich. Dezintegracja w procesie kawitacji hydrodynamicznej, suchym lodem i dwustopniowej fermentacji ma pozytywny wpływ na higienizację osadu ściekowego. Na podstawie analiz mikrobiologicznych i parazytologicznych zauważono znaczącą redukcję bakterii chorobotwórczych, colifagów i robaków pasożytniczych. Liczba pałeczek *Salmonella* sp. w 1 g s.m.o. uległa 100% redukcji podczas 60-minutowej dezintegracji osadu czynnego nadmiernego z wykorzystaniem kawitacji hydrodynamicznej. Destrakcja osadu czynnego nadmiernego z użyciem kawitacji hydrodynamicznej skutkowałą całkowitą redukcją jaj helmintów. Przy stosunku objętościowym osadu do suchego lodu 1:1 liczba bakterii *Salmonella* sp. uległa redukcji o 68,3%. Potwierdzeniem destrukcyjnego działania zamrażania/rozmarzania na mikroorganizmy było ograniczenie liczby jaj robaków. Ilość jaj *Ascaris* sp. zmniejszyła się o 85,3%, *Trichuris* sp. o 88,5%, a *Toxocara* sp. o 94,7%. Higienizacja osadu nadmiernego w dwustopniowej fermentacji umożliwiła obniżenie całkowitej liczby patogennych bakterii, colifagów i jaj helmintów. Po fermentacji mezofilowej zaobserwowano niewielkie obniżenie liczby *Salmonella* sp. - o 30,8%, podczas gdy wyniki analiz mikrobiologicznych po fermentacji termofilowej wskazywały na całkowitą eliminację organizmów wskaźnikowych. Fermentacja mezofilowa wydaje się nieskutecznym procesem w eliminacji jaj robaków pasożytniczych, takich jak *Ascaris* sp., *Trichuris* sp. i *Toxocara* sp. Natomiast fermentacja termofilowa w 55±1°C redukuje pasożyty do poziomu niewykrywalności.

Słowa kluczowe: higienizacja, kawitacja hydrodynamiczna, zamrażanie/rozmarzanie, fermentacja dwustopniowa

Wstęp

Osady ściekowe są odpadem powstającym w oczyszczalniach podczas oczyszczania ścieków. Według Amerykańskiej Agencji Ochrony Środowiska (U.S. EPA), osady ściekowe zawierają organizmy patogenne (wirusy, bakterie, pierwotniaki, robaki pasożytnicze) będące przyczyną chorób, substancje lotne, metale ciężkie, jony nieorganiczne z substancji toksycznych pochodzących ze ścieków przemysłowych, chemii gospodarczej i pestycydów.

Osady ściekowe, pomimo negatywnego wpływu na jakość gleb i wód oraz na własności erozyjne, posiadają również właściwości nawozowe. Osady z biologicznego procesu oczyszczania ścieków są bogate w substancje organiczne, azot, fosfor, wapń, magnez, siarkę oraz mikroelementy niezbędne do życia roślin i fauny glebowej. Z tego względu są one coraz częściej stosowane w nawożeniu gruntów rolnych, lasów i rekultywacji terenów zdegradowanych, a tym samym ich wykorzystanie ma ogromne

¹ Zakład Mikrobiologii i Biotechnologii Środowiskowej, Instytut Ochrony i Inżynierii Środowiska, Akademia Techniczno-Humanistyczna w Bielsku-Białej, ul. Willowa 2, 43-309 Bielsko-Biała, tel. 33 827 91 31, email: amachnicka@ath.bielsko.pl

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

znaczenie w ochronie środowiska. Jednakże ze względu na masę, duże uwodnienie i obecność patogenów stanowią zagrożenie sanitarne [1, 2]. Rolnicze wykorzystanie osadów ściekowych jest możliwe, jeżeli spełniają one warunki związane z dopuszczalnymi stężeniami metali ciężkich i brakiem patogenów będących wskaźnikami sanitarnej ich jakości [3, 4].

Obecnie ocena stanu sanitarnego osadów ściekowych oparta jest o obecność/brak bakterii *Salmonella* sp. i żywych jaj robaków jelitowych: *Ascaris* sp., *Trichuris* sp. i *Toxocara* sp. [3].

Pasożyty jelitowe obok patogenów bakteryjnych, wirusowych i pasożytniczych pierwotniaków stanowią poważny problem w odniesieniu do zdrowia człowieka. Jaja helmintów są wydalane z kałem i rozprzestrzeniają się za pośrednictwem ścieków, zanieczyszczonej ściekami wody, osadów ściekowych, gleby i żywności. Odporne są na stres środowiskowy, a także na proces chlorowania [5].

Ryzyko zainfekowania środowiska patogenami pochodzącymi z osadów ściekowych wymaga poszukiwania coraz to nowych metod higienizacji w celu poprawy ich mikrobiologiczno-parazytologicznej jakości.

Dezintegracja i fermentacja są najczęściej stosowanymi procesami stabilizacji i higienizacji osadów ściekowych. Dezintegrację prowadzi się metodami mechanicznymi, chemicznymi i biologicznymi [6-8], powodując rozerwanie osłon komórkowych (błony cytoplazmatycznej i/lub ściany komórkowej) i uwolnienie do otoczenia substratu organicznego oraz enzymów wewnątrzkomórkowych, a tym samym zniszczenie mikroorganizmów [9].

Redukcja masy osadu, produkcja metanu, powstawanie ditlenku węgla, higienizacja i poprawa własności odwadniających przefermentowanego osadu są najistotniejszymi cechami fermentacji. Powstający produkt końcowy wykazuje lepszą stabilność biologiczną w porównaniu z osadem nieprzefermentowanym.

W niniejszym artykule przedstawiono możliwość wykorzystania wstępnej obróbki (dezintegracji hydrodynamicznej, zamrażania - z zastosowaniem suchego lodu/rozmrzania) i dwustopniowej fermentacji (mezofilowo/termofilowej) do higienizacji osadu czynnego nadmiernego, mogącego mieć zastosowanie rolnicze.

Materiał i metoda

Materiałem badawczym był osad czynny nadmierny (z osadnika wtórnego) o stężeniu substancji zawieszonej - średnio - 11,81 g/dm³, pochodzący z oczyszczalni ścieków zlokalizowanej na terenie województwa śląskiego, stosującej zintegrowany system biologicznego usuwania związków organicznych, fosforu i azotu (EBNR) ze ścieków. Usuwanie związków biogenych ze ścieków zachodzi z wykorzystaniem sektorów beztlenowych, anoksycznych i tlenowych. Oczyszczalnia została zaprojektowana dla przepływu ścieków 120 000 m³/d. 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.

Wstępna obróbka osadu czynnego nadmiernego

Dezintegracja/higienizacja hydrodynamiczna

Dezintegrację/higienizację hydrodynamiczną osadu czynnego nadmiernego (wykorzystywana objętość osadu nadmiernego - 25 dm^3) realizowano z zastosowaniem pompy ciśnieniowej 12 bar, o mocy silnika 1,1 kWh, zaopatrzonej w dyszę kawitacyjną. Na podstawie wcześniejszych wyliczeń zaprojektowana dysza charakteryzowała się:

- średnicą wlotową i wylotową $D = 10 \text{ mm}$,
- średnicą gardzieli $d = 2,5 \text{ mm}$,
- długością odcinków, dopływowego i odpływowego $l_0 = 70 \text{ mm}$,
- długością części konfuzorowej, cylindrycznej i dyfuzorowej - odpowiednio - $l_1 = 13 \text{ mm}$, $l_2 = 2,5 \text{ mm}$ i $l_3 = 29 \text{ mm}$.

Obliczono również straty (różnica) ciśnienia, które wyniosły $\Delta p = 74,8 \text{ kPa}$. Natomiast wyliczone nadciśnienie ($p_{\text{min}}/\Delta p$) zmalało ponad 5-krotnie.

Parametry liczbowe dyszy kawitacyjnej wskazują na jej efektywność w procesie dezintegracji osadu nadmiernego.

Czas przepływu 25 dm^3 osadu przez dyszę kawitacyjną wynosił 3 min. Proces dezintegracji przeprowadzono dla 15, 30, 45, i 60 minut, co odpowiadało 3-, 6-, 9-, i 12-krotnemu przepływowi osadu przez dyszę.

Dezintegracja/higienizacja przez zamrażanie/rozmarzanie

Do dezintegracji/higienizacji osadu nadmiernego zastosowano następujące stosunki objętościowe osadu do suchego lodu: 1:0,25; 1:0,5; 1:0,75; 1:1.

Suchy lód to ditlenek węgla w stanie stałym, który powstaje przy rozprężaniu ciekłego ditlenku węgla w warunkach normalnych (temperatura 273 K, ciśnienie 1013,25 hPa). Suchy lód sublimuje w temperaturze $-78,5^\circ\text{C}$ i przy ciśnieniu 1013,25 hPa. Jego ciepło sublimacji wynosi 573 kJ, co powoduje, że jest on ok. 3,3 razy efektywniejszym czynnikiem chłodniczym niż lód wodny (przy tej samej objętości). Jego ciężar właściwy mieści się w zakresie od 1,2 do $1,6 \text{ kg/dm}^3$, a jego twardość w skali Mohsa wynosi 2, co odpowiada twardości gipsu. Jest bezwodny, niepalny, nietoksyczny oraz nie posiada smaku ani zapachu [10].

Dwustopniowa fermentacja

Fermentację mezofilowo/termofilową przeprowadzono w szklanych bioreaktorach o pojemności $2,5 \text{ dm}^3$. Reaktory doświadczalne umieszczano w termostatycznych warunkach: $35 \pm 1^\circ\text{C}$ dla mezofilnych przez 12 dni i $55 \pm 1^\circ\text{C}$ dla termofilnych przez 13 dni. Skutek higienizacyjnego działania procesu beztlenowego określano po etapie mezofilowym i po 25 dniach trwania procesu.

Analiza mikrobiologiczna

Bakterie i somatyczne colifagi

Próbki osadu nadmiernego do analiz mikrobiologicznych pobierano do szklanych, szczelnie zamykanych pojemników o objętości $0,25 \text{ dm}^3$. Pojemniki przed pobraniem

próbek poddano 30-minutowej sterylizacji w autoklawie w temperaturze 121°C i ciśnieniu 0,1 MPa.

Analizy mikrobiologiczne, ilościowe i jakościowe wykonano w osadzie nadmiernym przed i po procesie higienizacji (hydrodynamicznej, suchym lodem i w dwustopniowej fermentacji). Dotyczyły one wykrywania bakterii z rodzaju *Salmonella* sp., *Escherichia coli*, *Clostridium perfringens* i somatycznych colifagów. Oznaczenia drobnoustrojów: *Escherichia coli* i *Clostridium perfringens* przeprowadzono według procedury Project Routes (2011-2014), Novel processing routes for effective sewage sludge management. Innovative system solutions for municipal sludge treatment and management. Grant agreement n° 265156 [11].

W izolacji i identyfikacji bakterii *Salmonella* sp. posłużono się kryteriami ustalonymi przez Bergey's Manual of Determinative Bacteriology 9th Edition [12]. W celu potwierdzenia przynależności taksonomicznej bakterii *Salmonella* sp. i *Escherichia coli* dodatkowo wykorzystano test biochemiczny API 20E.

Identyfikację somatycznych colifagów wykonano zgodnie z normą ISO 10705-2:2000.

Robaki pasożytnicze

Badania parazytologiczne polegały na oznaczaniu liczby jaj helminatów zawartych w osadzie nadmiernym przed i po higienizacji hydrodynamicznej, suchym lodem i w dwustopniowej fermentacji. Identyfikację jaj *Ascaris* sp. i *Trichuris* sp. zrealizowano zgodnie z normą PN-Z-19000-4:2001. Jaja pasożytów jelitowych wyizolowywano z próbki badanej przez wytrząsanie, wirowanie i filtrację. Następnie przeprowadzono obserwację mikroskopową wyflotowanej zawiesiny.

Zastosowanie eteru etylowego, wytrząsania, wirowania, filtracji oraz obserwacji mikroskopowej umożliwiło wykrycie jaj *Toxocara* sp. [13]. Liczebność jaj określono przy użyciu komory McMastera.

Do badań użyto mikroskopu Nikon Alphaphot - 2 YS jasnego pola, sprzężonego z kamerą Panasonic GP - KR 222. Uzyskane wyniki mikroskopowe analizowano, stosując program obróbki komputerowej obrazu Lucia - ScMeas Version 4.51.

Wyniki i dyskusja

Przepisy krajowe i międzynarodowe [14-16] wymagają, aby osad był ustabilizowany i zhygienizowany przed zastosowaniem do celów rolniczych. Eliminacja chorobotwórczych bakterii i pasożytów jelitowych z osadów ściekowych w wyniku dezintegracji hydrodynamicznej i zamrażania/rozmrężania (suchym lodem) przyczyniła się do częściowej higienizacji osadu czynnego nadmiernego, czego potwierdzeniem są wyniki analiz mikrobiologiczno-parazytologicznych (tabele 1 i 2).

Ocena stanu sanitarnego osadów ściekowych mogących mieć rolnicze zastosowanie opiera się o zbadanie obecności organizmów wskaźnikowych: *Salmonella* sp., *Ascaris* sp., *Trichuris* sp. i *Toxocara* sp.

Salmonella sp. jest bakterią chorobotwórczą obejmującą ponad 2000 serotypów, występującą w ściekach, osadach ściekowych i zanieczyszczonej wodzie, będącą przyczyną duru, duru rzekomego, a także licznych schorzeń typy *gastroenteritis* [17, 18].

Tabela 1

Eliminacja bakterii i jaj robaków w wyniku dezintegracji/higienizacji hydrodynamicznej

Table 1

Bacteria and helminth eggs elimination as a result of the hydrodynamic disintegration/hygienisation

Dezintegracja/higienizacja hydrodynamiczna					
Bakterie, Fagi [jtk/g s.m.o.], [pfu/g s.m.o.]	Osad bez dezintegracji	Czas dezintegracji			
		15 min	30 min	45 min	60 min
<i>Salmonella</i> sp.	$4,1 \cdot 10^3$	$3,7 \cdot 10^3$	$1,7 \cdot 10^3$	$0,3 \cdot 10^3$	0
<i>Escherichia coli</i>	$6,4 \cdot 10^5$	$5,9 \cdot 10^4$	$4,4 \cdot 10^4$	$3,7 \cdot 10^4$	$3,3 \cdot 10^4$
<i>Clostridium perfringens</i>	$6,1 \cdot 10^4$	$5,6 \cdot 10^4$	$4,5 \cdot 10^4$	$4,2 \cdot 10^4$	$2,3 \cdot 10^4$
Somatyczne colifagi	$5,9 \cdot 10^5$	$5,6 \cdot 10^5$	$5,2 \cdot 10^5$	$4,6 \cdot 10^5$	$4,1 \cdot 10^5$
Robaki [liczba jaj/kg s.m.o.]	Osad bez dezintegracji	15 min	30 min	45 min	60 min
<i>Ascaris</i> sp.	$1,7 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^3$	$6,3 \cdot 10^2$	0	0
<i>Trichuris</i> sp.	$9,6 \cdot 10^2$	$6,8 \cdot 10^2$	$3,2 \cdot 10^2$	0	0
<i>Toxocara</i> sp.	$3,8 \cdot 10^2$	$1,5 \cdot 10^2$	$0,1 \cdot 10^2$	0	0

Dezintegracja/higienizacja hydrodynamiczna spowodowała całkowitą eliminację liczby pałeczek *Salmonella* sp. w czasie 60 min procesu (tab. 1), natomiast higienizacja suchym lodem w zależności od zastosowanego stosunku objętościowego osadu do suchego lodu (1:0,25; 1:0,5; 1:0,75; 1:1) powodowała stopniową redukcję liczby bakterii wskaźnikowej (tab. 2), maksymalnie o 68,3%.

Tabela 2

Eliminacja bakterii i robaków w wyniku dezintegracji/higienizacji przez zamrażanie/rozmarzanie

Table 2

Bacteria and helminth eggs elimination as a result of the disintegration/hygienisation by freezing/thawing processes

Dezintegracja/higienizacja przez zamrażanie/rozmarzanie					
Bakterie, Fagi [jtk/g s.m.o.], [pfu/g s.m.o.]	Osad bez dezintegracji	Stosunek objętościowy osadu do suchego lodu			
		1:0,25	1:0,5	1:0,75	1:1
<i>Salmonella</i> sp.	$4,1 \cdot 10^3$	$4,0 \cdot 10^3$	$3,6 \cdot 10^3$	$2,9 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^3$
<i>Escherichia coli</i>	$6,4 \cdot 10^5$	$5,9 \cdot 10^5$	$5,2 \cdot 10^5$	$4,1 \cdot 10^5$	$2,1 \cdot 10^5$
<i>Clostridium perfringens</i>	$6,1 \cdot 10^4$	$5,8 \cdot 10^4$	$5,3 \cdot 10^4$	$4,7 \cdot 10^4$	$3,6 \cdot 10^4$
Somatyczne colifagi	$5,9 \cdot 10^5$	$5,8 \cdot 10^5$	$5,5 \cdot 10^5$	$5,0 \cdot 10^5$	$4,8 \cdot 10^5$
Robaki [liczba jaj/kg s.m.o.]	Osad bez dezintegracji	1:0,25	1:0,5	1:0,75	1:1
<i>Ascaris</i> sp.	$1,7 \cdot 10^3$	$1,4 \cdot 10^3$	$6,4 \cdot 10^2$	$4,2 \cdot 10^2$	$2,5 \cdot 10^2$
<i>Trichuris</i> sp.	$9,6 \cdot 10^2$	$7,2 \cdot 10^2$	$4,9 \cdot 10^2$	$2,5 \cdot 10^2$	$1,1 \cdot 10^2$
<i>Toxocara</i> sp.	$3,8 \cdot 10^2$	$3,1 \cdot 10^2$	$2,8 \cdot 10^2$	$1,1 \cdot 10^2$	$0,2 \cdot 10^2$

Escherichia coli to były wskaźnik sanitarny osadów ściekowych, spotykany w tym środowisku [19] w formie szczepów: enterotoksycznych (ETEC), enteropatogennych (EPEC), enterohemolitycznych (EHEC), enteroinwazyjnych (EIEC) i enteroagregacyjnych (EAggEC) [20-22].

W zależności od czasu dezintegracji mechanicznej i zamrażania/rozmarzania zaobserwowano obniżenie liczebności *Escherichia coli* w osadzie, odpowiednio o 94,8% -

dla czasu 60 minut i 67,2% - dla stosunku objętościowego osadu do suchego lodu 1:1, (tab. 1 i 2).

Potencjalnym wskaźnikiem sanitarnej jakości osadów ściekowych, o którym występują wzmianki w literaturze [23], jest *Clostridium perfringens*. Jest to laseczka bezwzględnie beztlenowa, występująca w ściekach, osadach ściekowych oraz w glebie skażonej fekaliami, mająca zdolność do przeżycia przez długi okres w środowisku ze względu na możliwość tworzenia w warunkach niekorzystnych endospor. *Clostridium* sp. może być patogenem oportunistycznym, ale także związanym z jednostkami chorobowymi [24].

Przeprowadzone procesy higienizacji spowodowały częściową eliminację *Clostridium perfringens*. Liczba laseczek zgorzeli gazowej uległa obniżeniu o 62,3% - po 60-minutowej kawitacji hydrodynamicznej i o 41% - przy stosunku objętościowym osadu do suchego lodu 1 : 1) (tab. 1 i 2).

Osady ściekowe ulegają skażeniu wieloma rodzajami wirusów (ponad 140 rodzajów). Szczególne znaczenie mają rodzaje *Enterovirus* i *Rotavirus*. Somatyczne colifagi występują w większych ilościach niż wirusy jelitowe, a ich obecność świadczy o zanieczyszczeniu osadów rotawirusami [25, 26].

Higienizacja hydrodynamiczna (60 min) spowodowała 30,5% redukcję liczby colifagów, natomiast suchy lód (stosunek objętościowy osadu do suchego lodu 1:1) obniżył liczebność bakteriofagów o 18,6% (tab. 1 i 2).

Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska [3], wskaźnikiem sanitarnym osadów ściekowych są również jaja robaków, tj.: *Ascaris* sp., *Trichuris* sp., *Toxocara* sp. W procesie biologicznego oczyszczania ścieków jaja helmintów nie są usuwane całkowicie, natomiast częściowo ulegają redukcji w procesie sedymentacji ze względu na ich wielkość i gęstość. Jaja robaków wydalone są drogą kałową i rozprzestrzeniają się za pośrednictwem ścieków, osadów ściekowych, gleby lub żywności. Przykładowo 63% populacji chińskiej jest zakażona jednym lub większą liczbą rodzajów robaków pasożytniczych, zwłaszcza *Ascaris lumbricoides* i *Trichuris trichiura* [5].

Hydrodynamiczna destrukcja skutkowałą całkowitą redukcją jaj helmintów, a dla stosunku objętościowego osadu do suchego lodu 1:1 ilość jaj *Ascaris* sp. uległa zmniejszeniu o 85,3%, *Trichuris* sp. o 88,5%, a *Toxocara* sp. o 94,7% (tab. 1 i 2).

Większość standardowych procedur stabilizacji osadu ma na celu zmniejszenie biochemicznego zapotrzebowania na tlen, obniżenie zawartości substancji stałych oraz zredukowanie przykrego zapachu. Parametry te są jednak niezadowalające w przypadku zastosowania osadów ściekowych do nawożenia gruntów rolnych z powodu obecności bakterii chorobotwórczych i helmintów. Uzupełnieniem zastosowanej procedury wstępnej higienizacji osadu czynnego nadmiernego było wykorzystanie dwustopniowej fermentacji (mezofilowo-termofilowej).

Dwustopniowa fermentacja przyczyniła się do higienizacji osadu nadmiernego poprzez obniżenie liczby bakterii, somatycznych colifagów i jaj helmintów. W wyniku fermentacji mezofilowej stwierdzono spadek liczebności pałeczek *Salmonella* sp. o 30,8% i *Escherichia coli* o 42,1%, laseczek *Clostridium perfringens* o 23,6% oraz bakteriofagów o 8,3%, (tab. 3). Liczba jaj robaków również uległa zmniejszeniu i dla *Ascaris* sp. obniżyła się o 76,3%, dla *Trichuris* sp. o 74,5%, a dla *Toxocara* sp. o 70,8% (tab. 3). Podczas fermentacji termofilowej nastąpiło całkowite wyeliminowanie organizmów wskaźnikowych z wyjątkiem *Clostridium perfringens* (tab. 3).

Tabela 3

Redukcja organizmów wskaźnikowych w procesie dwustopniowej fermentacji

Table 3

Reduction of indicators organisms in two steps anaerobic digestion process

Higienizacja osadu w procesie dwustopniowej fermentacji			
Bakterie, Fagi [jtk/g s.m.o.], [pfu/g s.m.o.]	Surowy	Fermentacja mezofilowa	Fermentacja termofilowa
		35±1°C 12 dni	55±1°C 13 dni
<i>Salmonella</i> sp.	1,3·10 ⁴	0,9·10 ⁴	0
<i>Escherichia coli</i>	1,9·10 ⁵	1,1·10 ⁵	0
<i>Clostridium perfringens</i>	7,2·10 ⁴	5,5·10 ⁴	1,3·10 ⁴
Somatyczne colifagi	1,2·10 ⁵	1,1·10 ⁵	0
Robaki [liczba jaj/kg s.m.o.]	Surowy	Fermentacja mezofilowa	Fermentacja termofilowa
		35±1°C 12 dni	55±1°C 13 dni
<i>Ascaris</i> sp.	1,6·10 ³	3,8·10 ²	0
<i>Trichuris</i> sp.	5,1·10 ²	1,3·10 ²	0
<i>Toxocara</i> sp.	4,8·10 ²	1,4·10 ²	0

Wnioski

1. Procesy wstępnej obróbki osadu (dezintegracja hydrodynamiczna, zamrażanie/rozmarzanie) oraz dwustopniowa fermentacja metanowa są metodami powodującymi niszczenie bakterii i robaków jelitowych, obecnych w osadach ściekowych.
2. Dezintegracja hydrodynamiczna i fermentacja termofilowa całkowicie wyeliminowały z osadu ściekowego wskaźniki sanitarne: *Salmonella* sp., *Ascaris* sp., *Trichuris* sp., i *Toxocara* sp.
3. Zastosowanie dezintegracji hydrodynamicznej i termofilowej fermentacji do higienizacji osadów ściekowych zmniejsza emisję patogenów w osadzie wykorzystywanym rolniczo.

Literatura

- [1] Westrell T, Schönning C, Stenström TA, Ashbolt NJ. QMRA (quantitative microbial risk assessment) and HACCP (hazard analysis and critical control points) for management of pathogens in wastewater and sewage sludge treatment and reuse. *Water Sci Technol.* 2004;50:23-30.
- [2] Whitmore TN, Robertson LJ. *J Appl Microbiol.* 1994;78:34-38. DOI: 10.1111/j.1365-2672.1995.tb01670.x.
- [3] Rozporządzenia Ministra Środowiska (DzU 2010 Nr 137, poz. 924). <http://isap.sejm.gov.pl/DetailsServlet?id=WDU20101370924>.
- [4] Bień J. Osady ściekowe. Teoria i praktyka. Częstochowa: Wyd. Politechniki Częstochowskiej; 2007.
- [5] Bitton G. *Wastewater Microbiology*, Third Edition. New Jersey: John Wiley and Sons; 2005. DOI: 10.1002/0471717967.
- [6] Grübel K, Machnicka A, Suschka. *Environ Eng III.* 2010;1:279-284. DOI: 10.1201/b10566-46.
- [7] Barjenbruch M, Kopplow O. *Adv Environ Res.* 2003;7:715-720. DOI: 10.1016/S1093-0191(02)00032-1.
- [8] Jin-Song G, Yu-Feng X. *J. Bioremed Biodegrad.* 2011;2:130. DOI: 10.4172/2155-6199.1000130.
- [9] Nowicka E, Machnicka A. *Proc ECOpole.* 2013;7:673-678. DOI: 10.2429/proc.2013.7(2)088.
- [10] Jean DS, Lee DJ, Chang CY. *Adv Environ Res.* 2001;5:145-150. DOI: 10.1016/S1093-0191(00)00052-6.
- [11] Project Routes (2011-2014), Novel processing routes for effective sewage sludge management. Innovative system solutions for municipal sludge treatment and management. Grant agreement n° 265156. Methodology of Detection and enumeration of spores of *Salmonella* sp., *E. coli*, *Clostridium perfringens* and colifages in sludge, soils and organic fertilizers: Pour plate method for quantification, University of Barcelona.

- [12] Holt JG, Krieg NR, Sneath PHA, Staley JT, Williams ST. *Bergey's Manual of Determinative Bacteriology*. 9th Ed. Baltimore: The Williams & Wilkins Co.; 1994.
- [13] Buczek A. *Choroby pasożytnicze*. Lublin; Wyd. Koliber: 2005.
- [14] European Directive 86/278 (European Union, 1986).
- [15] European Working Document on Sludge (European Union, 2000).
- [16] 40 CFR Part 503' (U.S. EPA, 1995).
- [17] Virella G. *Microbiology and Infectious Diseases*. Baltimore: Wyd. Williams & Willins a Waverly Company; 2000.
- [18] Lunn AD, Fàbrega A, Sánchez-Céspedes J, Vila J. Prevalence of mechanisms decreasing quinolone-susceptibility among *Salmonella* spp. clinical isolates. *Research Support, Non-U.S. Gov't*. 2010;13:15-20. DOI: 10.2436/20.1501.01.107.
- [19] Kocwa-Haluch R, Woźniakiewicz T. Analiza mikroskopowa osadu czynnego i jej rola w kontroli procesu technologicznego oczyszczania ścieków. *Czasop Techn.* 2011;6:141-162. https://suw.biblos.pk.edu.pl/resources/i4/i9/i0/i8/r4908/KocwaHaluchR_AnalizaMikroskopowa.pdf.
- [20] Guerrant RL, Thielman NM. *Types of Escherichia coli Enteropathogens. Infection of the Gastrointestinal Tract*. New York: Raven Press; 1995.
- [21] Levine MM. *Escherichia coli* that cause diarrhea: enterotoxigenic, enteropathogenic, enteroinvasive, enterohemorrhagic, and enteroadherent. *J Infect Dis*. 1987;389155:377-389. DOI: 10.1093/infdis/155.3.377.
- [22] Reinhaller F., Posch J, Feierl G, Wüst G, Haas D, Ruckebauer G, et al. Antibiotic resistance of *E. coli* in sewage and sludge. *Water Res.* 2003;37:1685-1690. DOI: 10.1016/S0043-1354(02)00569-9.
- [23] Sidhu Jatinder PS, Toze Simon G. *Environmental Internat.* 2009;35:187-201. DOI: 10.1016/j.envint.2008.07.006.
- [24] Payment, P, Godfree A, Sartory D. *Clostridium*. In: *Encyclopedia of Environmental Microbiology*. G. Bitton, editor-in-chief. New York: Wiley-Interscience; 2002.
- [25] Skrabber S, Gantzer C, Maul A, Schwartzbrod L. Fate of bacteriophages and bacterial indicators in the Moselle river. *Water Res.* 2002;36:3629-3637. DOI: 10.1016/S0043-1354(02)00063-5.
- [26] Mocé-Livina L, Muniesa M, Pimenta-Vale H, Lucena F, Jofre J. *Appl Environ Microbiol.* 2003;69:1452-1456. DOI: 10.1128/AEM.69.3.1452-1456.2003.

HYGIENISATION OF SEWAGE SLUDGE AFTER PRE-TREATMENT AND TWO-STAGE ANAEROBIC DIGESTION FOR THE APPLICATION IN AGRICULTURE

Department of Environmental Microbiology and Biotechnology, Institute of Environmental Protection
and Engineering, University of Bielsko-Biala

Abstract: The utilization of treated sewage sludge in agriculture is controlled by legislation regulating the content of bacteria, helminth parasites and heavy metals. Disintegrated by hydrodynamic cavitation, dry ice and two-steps fermentation has a positive effect on the sewage sludge hygienisation. Based on the microbiological and parasitological analyses a significant reduction in pathogenic bacteria, coliphages and helminth parasites has been noticed. The number of rods *Salmonella* sp. in 1 g d.w. decrease about 100%, after 60 minutes of disintegration of surplus activated sludge by hydrodynamic cavitation. The disintegration of the surplus activated sludge by hydrodynamic cavitation resulted in the total reduced number of helminthes eggs. The total number of *Salmonella* sp. in 1 g d.w. of the volume ratio of the sludge to dry ice 1:1 was reduced by 68.3%. The confirmation of the destructive action of freezing/thawing on microorganisms, were the results of limited number of helminth eggs. Number of *Ascaris* sp. eggs reduced by 85.3%, number of *Trichuris* sp. eggs decreased by 88.5% and number of *Toxocara* sp. eggs reduced by 94.7%. The hygienisation of the surplus activated sludge by two steps anaerobic digestion carried out, helped to reduce the total number of pathogenic bacteria, coliphages and helminth eggs. After mesophilic fermentation was observed a slight reduction *Salmonella* sp. by 30.8%, whereas total elimination of analyzed microorganisms indicators was observed after thermophilic anaerobic digestion. Mesophilic anaerobic digestion appears to be ineffective in reducing the number of parasite eggs such as *Ascaris* sp., *Trichuris* sp. and *Toxocara* sp. Thermophilic anaerobic digestion at 55±1°C reduces these parasites to undetectable levels.

Keywords: hygienisation, hydrodynamic cavitation, freezing/thawing, two step anaerobic digestion

Hanna OWCZARZAK¹ i Małgorzata RAJFUR¹

SORPCJA MIEDZI W GLONACH MORSKICH *Laminaria ochroleuca* BACHELOT DE LA PYLAIE

SORPTION OF COPPER IN MARINE ALGAE *Laminaria ochroleuca* BACHELOT DE LA PYLAIE

Abstrakt: Zbadano w warunkach laboratoryjnych kinetykę i równowagę procesu sorpcji miedzi w glonach morskich *Laminaria ochroleuca* Bachelot de la Pylaie. Sorpcję z roztworów siarczanu miedzi prowadzono w warunkach statycznych przy zmniejszającym się stężeniu Cu^{2+} w roztworze. Zbadano również wpływ sposobu preparowania biomasy glonów na jej właściwości sorpcyjne. Wykazano, że stan równowagi zostaje osiągnięty po około 40 minutach. W warunkach prowadzenia eksperymentu 45-50% jonów miedzi z roztworu początkowego sorbowanych jest w pierwszych 10 min. Do opisu równowag wykorzystano model izotermi Langmuira. Stwierdzono, że glony sorbują jony Cu^{2+} proporcjonalnie do ich zawartości w roztworze, w którym zostały zanurzone. Można przypuszczać, że 40 min ekspozycja glonów mało zanieczyszczonych metalami ciężkimi, w wodach zanieczyszczonych, spowoduje przyrost stężenia tych analitów proporcjonalnie do ich stężenia w badanych wodach. Uzyskane wyniki porównano z wynikami badań właściwości sorpcyjnych glonów morskich *Palmaria palmata* oraz glonów słodkowodnych *Spirogyra* sp. Ze względu na dużą niepewność wyników badań nie podjęto próby wskazania, który z gatunków glonów jest lepszym sorbentem. Na podstawie przeprowadzonych badań można przypuszczać, że glony morskie *Laminaria ochroleuca* Bachelot de la Pylaie w przyszłości mogą być wykorzystywane np. w fitoremediacji wód powierzchniowych oraz jako bioczułnik w monitoringu ekosystemów wodnych.

Słowa kluczowe: miedź, glony *Laminaria ochroleuca* Bachelot de la Pylaie, kinetyka sorpcji, izoterma Langmuira

Głony to organizmy plechowe występujące w bardzo zróżnicowanych ekosystemach i charakteryzujące się dużą odpornością na czynniki fizykochemiczne. Ze względu na swoje dobre właściwości przystosowawcze stają się coraz bardziej popularnymi biomonitorami [1, 2].

Prowadzone badania laboratoryjne z wykorzystaniem różnych gatunków glonów mają na celu m.in. ocenę ich właściwości sorpcyjnych, a także możliwości desorpcji zakumulowanych metali ciężkich z ich plech [3, 4]. Autorzy wielu publikacji wskazują na różnice w zdolnościach do akumulowania analitów przez różne rodzaje i gatunki glonów, które mogą wynikać m.in. z różnic w budowie fizjologicznej i morfologicznej plech, sposobu przygotowania próbek glonów do analiz oraz metodyki prowadzonych badań [5, 6].

Do opisu stanu równowagi procesu sorpcji metali ciężkich w glonach są wykorzystywane różne modele, np. model izotermi Freundlicha [7] i Langmuira [8]. Na ich podstawie można wyznaczyć m.in. pojemność sorpcyjną glonów oraz szeregi powinowactwa metali do plech glonów. Bardzo często najlepsze korelacje pomiędzy danymi doświadczalnymi oraz danymi obliczonymi uzyskuje się, wykorzystując model izotermi Langmuira [9, 10].

¹ Samodzielna Katedra Biotechnologii i Biologii Molekularnej, Uniwersytet Opolski, ul. kard. B. Kominka 6, 45-032 Opole, tel. 77 401 60 42, email: mrajfur@o2.pl

* Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'15, Jarnołtówek, 14-16.10.2015

Badania laboratoryjne wskazują, że maksymalna pojemność sorpcyjna np. glonów *Cladophora glomerata* wynosi odpowiednio dla Cu - 15,0 mg/g s.m. a dla Pb - 22,5 mg/g s.m. [11], glonów m.in. *Ecklonia radiata*, *Ecklonia maxima*, *Laminaria japonica* i *Laminaria hyperbola* wynosi dla Pb - 1,0 do 1,6 mmol/g s.m., Cu - 1,0 do 1,2 mmol/g s.m. i Cd - 0.8 do 1.2 mmol/g s.m. [12], natomiast pojemność sorpcyjna biomasy glonów *Helimeda gracilis* wynosi dla Cu - 38,46 mg/g s.m. [13].

Celem prowadzonych badań była ocena kinetyki oraz opis równowagi sorpcji miedzi w glonach *Laminaria ochroleuca* Bachelot de la Pylaie. Do opisu równowag wykorzystano model izotermy Langmuira. Podjęto próbę porównania pojemności sorpcyjnych dwóch gatunków glonów morskich: *Laminaria ochroleuca* i *Palmaria palmata* oraz glonów słodkowodnych *Spirogyra* sp. Wskazanie zależności pomiędzy stężeniem analitu w glonach i w roztworze, w którym je zanurzono: $c_g = f(c_r)$, oraz rozpoznanie czynników abiotycznych wpływających na proces sorpcji w przyszłości może zostać wykorzystane do opracowania prostego biosensora do pomiaru stężeń metali ciężkich w zbiornikach słono- i słodkowodnych.

Metodyka

Do badań wykorzystano glony morskie *Laminaria ochroleuca* zakupione w firmie Bogutyn Młyn z Radzyna Podlaskiego (PL). Próbki glonów przeznaczonych do analiz przepłukiwano wodą zdeminalizowaną (konduktywność $\kappa = 0,5 \mu\text{S/cm}$) i suszono w temp. 323 K (24 h). Tak przygotowane glony były przechowywane w szczelnie zamkniętych pojemnikach polietylenowych. Stężenie miedzi naturalnie zakumulowanej w glonach wynosiło $c_{\text{Cu}(g,0)} = 0,0030 \pm 0,0008 \text{ mg/g s.m.}$

Badanie kinetyki sorpcji

Próbki glonów o masie $0,500 \pm 0,001 \text{ g s.m.}$ umieszczano w perforowanym pojemniku o objętości ok. 15 cm^3 i wraz z nim zanurzano w roztworze siarczanu miedzi o objętości 200 cm^3 . Roztwór intensywnie mieszano, wykorzystując mieszadło magnetyczne. Okresowo, bezpośrednio z naczynia, w którym prowadzono doświadczenie, zaciągano roztwór w celu oznaczenia stężenia miedzi (AAS). Proces prowadzono przez 50 min. Wykorzystywane do doświadczeń roztwory siarczanu miedzi były zakwaszane kwasem azotowym do wartości pH ok. 5 w celu uniknięcia tworzenia się niezdysocjowanych wodorotlenków [14].

W celu oceny wpływu sposobu przygotowania biomasy glonów (preparowania - kondycjonowania w wodzie zdeminalizowanej o konduktywności $\kappa = 0,5 \mu\text{S/cm}$) na jej właściwości sorpcyjne przeprowadzono badania kinetyki sorpcji miedzi w glonach, które przed eksperymentem zanurzano na 30 min w wodzie zdeminalizowanej oraz na takich glonach, które wcześniej nie były kondycjonowane w wodzie zdeminalizowanej.

Podczas procesu sorpcji metali ciężkich na biomase glonów badano zmiany konduktywności i pH roztworu.

Badanie parametrów równowagi w układzie statycznym

Doświadczenia prowadzono analogicznie do badań kinetyki procesu. Zmieniano jedynie początkowe stężenia jonów Cu^{2+} w roztworze. Próbkę roztworu, w celu oznaczenia stężenia miedzi, pobierano na początku i na końcu procesu sorpcji trwającego 50 min.

Aparatura i odczynniki

Do oznaczania stężeń miedzi wykorzystano absorpcyjny spektrometr atomowy iCE 3500 firmy Thermo Electron Corporation (USA). Do kalibrowania aparatu wykorzystano wzorce firmy ANALYTIKA Ltd. (CZ). Dla miedzi granice wykrywalności (*IDL*) i oznaczalności (*IQL*) aparatu wynoszą odpowiednio 0,0045 i 0,033 mg/dm³. Największe stężenie wzorca (produkcji: ANALYTIKA Ltd. (CZ)) używanego do kalibracji (5 mg/dm³) przyjęto za granice liniowej zależności sygnału od stężenia.

Do badania konduktywności oraz pH poszczególnych roztworów, w których zanurzono glony morskie, zastosowano urządzenia firmy Elmetron Sp. J. z Zabrze: pH-metr CP551, konduktometr CC51, których bezwzględny błąd wskazań wynosił odpowiednio $\Delta\text{pH} = 0,02$ oraz $\Delta\kappa = 0,1 \mu\text{S/cm}$. Niepewność wskazań wykorzystywanej wagi laboratoryjnej wynosiła $\pm 0,001 \text{ g}$.

Zapewnienie oraz kontrola jakości

W tabeli 1 przedstawiono stężenia miedzi oznaczone w certyfikowanych materiałach referencyjnych BCR- 414 *plankton* i BCR- 482 *lichen*, wytwarzanych przez Institute for Reference Materials and Measurements (Belgia).

Tabela 1
Porównanie zmierzonych i certyfikowanych wartości stężeń miedzi w 414 *plankton* i BCR 482 *lichen*

Table 1
Comparision of measured and certified concentrations in BCR-414 *plankton* and in BCR-482 *lichen*

BCR-414 <i>plankton</i>		AAS		Dev. **
Stężenie	±Niepewność	Średnia	±SD *	
[mg/kg s.m.]				[%]
29,5	1,3	28,4	1,6	-3,7
BCR-482 <i>lichen</i>		AAS		Dev. **
Stężenie	±Niepewność	Średnia	±SD *	
[mg/kg s.m.]				[%]
7,03	0,19	6,63	0,17	-5,7

* - odchylenie standardowe

** - względna różnica pomiędzy stężeniem zmierzonym i certyfikowanym $100\% \cdot (c_z - c_c)/c_c$

Model izotermi Langmuira

Model izotermi Langmuira zakładający, że na powierzchni adsorbentu istnieje określona ilość centrów adsorpcji, z których każde zdolne jest do zaadsorbowania tylko jednej cząsteczki, opisany jest za pomocą równania [15]:

$$c_{(g,1)} = (c_{(g,\max)} \cdot K \cdot c_{(r,1)}) \cdot (1 + K \cdot c_{(r,1)})^{-1} \quad (1)$$

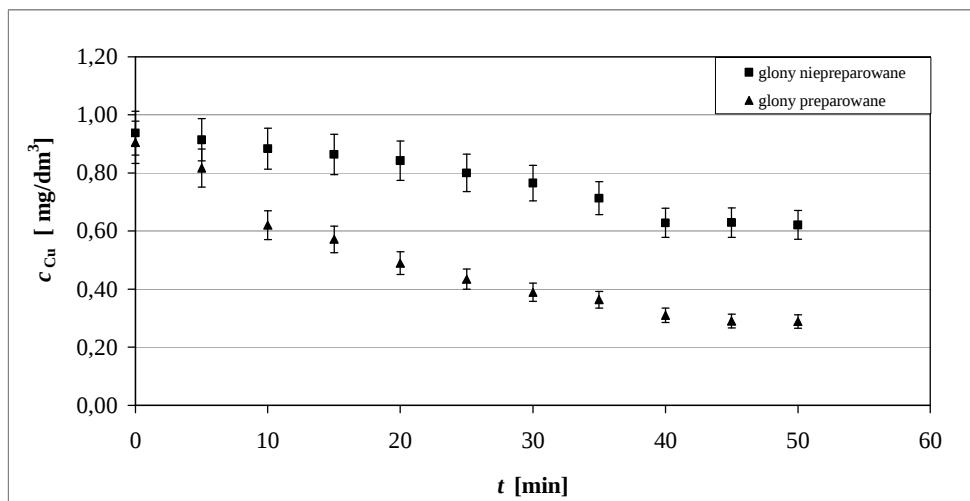
gdzie: $c_{(g,1)}$ - stężenie miedzi w glonach w stanie równowagi [mg/g s.m.], $c_{(r,1)}$ - stężenie miedzi w roztworze w stanie równowagi [mg/dm³], $c_{(g,max)}$ - pojemność sorpcyjna glonów [mg/g s.m.], K - stała.

W celu prostego wyznaczenia wartości maksymalnej pojemności sorpcyjnej oraz stałej równowagi K równanie opisujące model izotermy Langmuira można przekształcić do postaci liniowej:

$$(c_{(g,1)})^{-1} = (c_{(g,max)} \cdot K \cdot c_{(r,1)})^{-1} + (c_{(g,max)})^{-1} \quad (2)$$

Wyniki badań i ich analiza

Badania kinetyki sorpcji jonów Cu^{2+} prowadzono w warunkach statycznych w celu oceny czasu potrzebnego do uzyskania stanu równowagi pomiędzy glonami *Laminaria ochroleuca* a roztworem, w którym je zanurzano. W celu oceny wpływu kondycjonowania glonów w wodzie zdemineralizowanej na ich właściwości sorpcyjne badania prowadzono z wykorzystaniem glonów niepreparowanych oraz próbek glonów kondycjonowanych w wodzie zdemineralizowanej. Na rysunku 1 przedstawiono przebieg zmian stężenia miedzi w roztworze, w którym zanurzano glony.

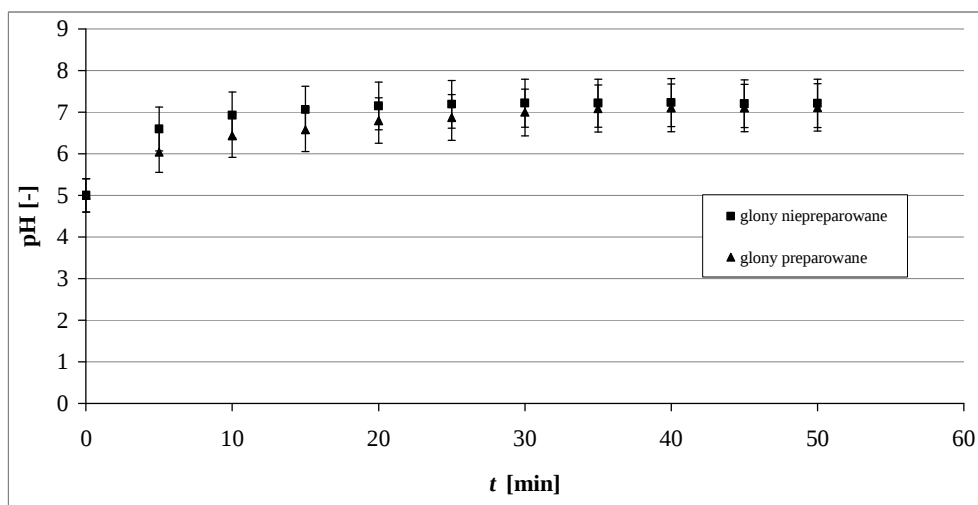


Rys. 1. Przebieg zmian stężenia miedzi w roztworze, w którym zanurzono glony *Laminaria ochroleuca*

Fig. 1. Changes in copper concentrations in solution, in which the algae *Laminaria ochroleuca* were immersed

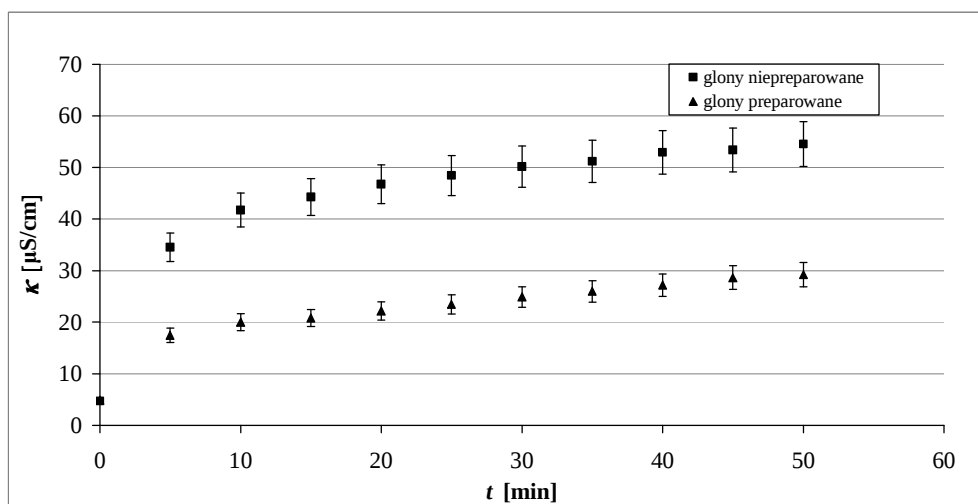
Przeprowadzone badania wskazują, że stan równowagi dynamicznej w układzie glony *Laminaria ochroleuca* - roztwór zostaje osiągnięty po około 40 min. Dla porównania, stan równowagi dynamicznej podczas sorpcji jonów Cu^{2+} w glonach morskich *Palmaria palmata* zostaje osiągnięty po około 50 min, a w glonach słodkowodnych *Spirogyra* sp. po około 30 min. W preparowanych glonach *Laminaria ochroleuca* w czasie 40-minutowego procesu zakumulowało się blisko 69% jonów Cu^{2+} , znajdujących się w roztworze początkowym. W pierwszych 10 min trwania procesu z roztworu do biomasy sorbowanych jest około 45-50% jonów miedzi, w odniesieniu do stężenia tego analitu

zakumulowanego w preparowanych glonach *Laminaria ochroleuca* w stanie równowagi (0,25 mg Cu/g s.m.). Glony niekondycjonowane w wodzie zdemineralizowanej przed procesem sorpcji zakumulowały w swoich plechach jedynie 35% jonów Cu^{2+} znajdujących się w roztworze początkowym. Kondycjonowanie glonów w wodzie zdemineralizowanej uaktywnienia ich struktury sorpcyjne, a także powoduje usuwanie soli naturalnie zakumulowanych na ich plechach.



Rys. 2. Przebieg zmian pH w roztworze podczas sorpcji jonów Cu^{2+} na biomase glonów *Laminaria ochroleuca*

Fig. 2. Changes in pH of the solution during the Cu^{2+} ions sorption by the algae *Laminaria ochroleuca* biomass



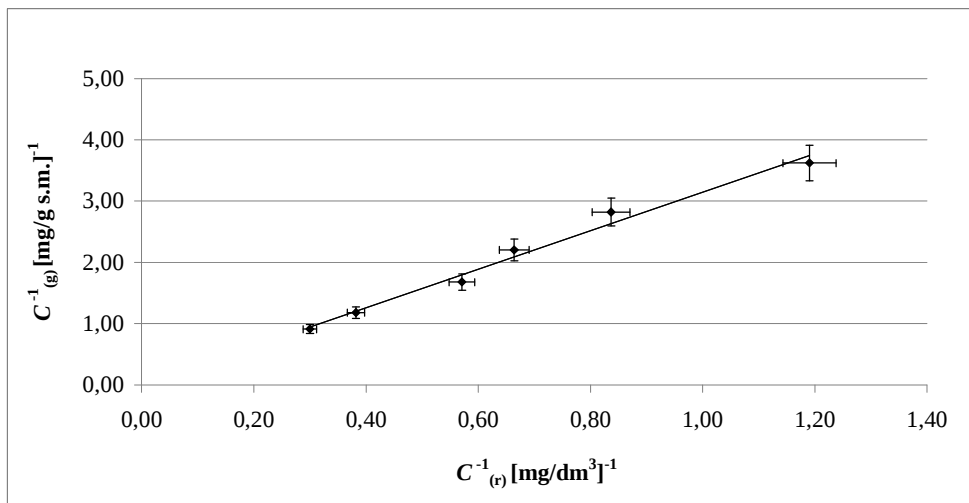
Rys. 3. Zmiany konduktywności roztworu podczas sorpcji jonów Cu^{2+} na biomase glonów

Fig. 3. Changes in conductivity of the solution during sorption of Cu^{2+} ions by the algae biomass

Na rysunkach 2 i 3 przedstawiono kolejno zmiany pH i konduktywności roztworu podczas procesu sorpcji miedzi na biomasie glonów *Laminaria ochroleuca*.

Z wykresu na rysunku 2 wynika, że procesowi sorpcji miedzi na biomasie glonów *Laminaria ochroleuca* towarzyszy sorpcja jonów H^+ . Nie stwierdzono statystycznie istotnych różnic w ilości zakumulowanych jonów H^+ pomiędzy próbką glonów kondycjonowanych w wodzie zdemineralizowanej a próbką niepreparowaną. W czasie prowadzenia procesu zaobserwowano także wzrost konduktywności (rys. 3). W przypadku glonów niepreparowanych konduktywność roztworu wzrosła z 4,72 do 54,6 $\mu S/cm$. Wzrost konduktywności roztworu po wprowadzeniu do niego glonów jest spowodowany m.in. rozpuszczaniem się soli naturalnie zakumulowanych na powierzchni plech glonów oraz postępującymi w czasie nieodwracalnymi zmianami w strukturze błon komórkowych, co powoduje wyciekanie substancji jonowych z komórek glonów do roztworu. Jak wykazały badania, obecność w roztworze innych jonów pochodzących z rozpuszczania się soli ogranicza sorpcję miedzi w biomasie o około 95%. W przypadku glonów preparowanych (kondycjonowanych przed procesem sorpcji w wodzie zdemineralizowanej) konduktywność roztworu po wprowadzeniu do niego glonów wzrosła z 4,86 do 29,2 $\mu S/cm$.

Parametry równowagi w układzie preparowane glony *Laminaria ochroleuca* - roztwór siarczanu miedzi opisano izotermą Langmuira (zależność (2)) i przedstawiono na wykresie na rysunku 4.



Rys. 4. Izoterma Langmuira opisująca równowagę sorpcji Cu w glonach morskich *Laminaria ochroleuca* ($t_{sorpcji} = 40 \text{ min}$)

Fig. 4. Langmuir isotherm, describing the sorption equilibrium of Cu ($t_{sorption} = 40 \text{ min}$)

Parametry izotermy zostały przedstawione w tabeli 2 i porównane z parametrami izoterm wyznaczonymi dla glonów morskich *Palmaria palmata* i słodkowodnych *Spirogyra* sp. [16].

Tabela 2

Parametry funkcji $y = a \cdot x + b$ przedstawionej na rysunku 4; parametry regresji liniowej: $\pm SD_a$ - odchylenie standardowe parametru a , $\pm SD_b$ - odchylenie standardowe parametru b , R^2 - współczynnik determinacji oraz wyznaczona z izotermy Langmuira pojemność sorpcyjna $C_{(g,max)}$

Table 2

The parameters of $y = a \cdot x + b$ function presented in Figure 4; linear regression parameters: $\pm SD_a$ - standard deviation of a parameter, $\pm SD_b$ - standard deviation of b parameter, R^2 - correlation coefficient and sorption capacity determined from Langmuir isotherm: $C_{(a,max)}$

a	b	$\pm SD_a$	$\pm SD_b$	R^2	$C_{(g, max)}/$ [mg/g s.m.]
<i>Laminaria ochroleuca</i>					
3,143	0,004	0,192	0,139	0,985	250
<i>Palmaria palmata</i>					
0,120	0,006	0,005	0,057	0,993	167
<i>Spirogyra</i> sp.					
0,198	0,115	0,0051	0,101	0,994	8,7

Wyniki przedstawione na rysunku 4 wskazują, że glony *Laminaria ochroleuca* sorbują jony Cu^{2+} proporcjonalnie do ich zawartości w roztworze, w którym zostały zanurzone. Dane z tabeli 2 wskazują na znaczne różnice dotyczące pojemności sorpcyjnej glonów w zależności od ich gatunku [16]. Wyznaczona z izotermy Langmuira pojemności sorpcyjne $C_{(g,max)}$ ma jednak charakter orientacyjny, z uwagi na to, że cechuje je duża niepewność wyrażona poprzez $\pm SD_b$. Przeprowadzone badania wskazują na możliwość zastosowania glonów *Laminaria ochroleuca* do aktywnego biomonitoringu i fitoremediacji wód powierzchniowych zanieczyszczonych np. metalami ciężkimi.

Podsumowanie i wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że preparowane glony morskie *Laminaria ochroleuca* są dobrym sorbentem jonów miedzi. Glony kondycjonowane w wodzie zdemineralizowanej przed procesem sorpcji akumulują o około 95% więcej jonów Cu^{2+} w porównaniu do glonów niepreparowanych. Stan równowagi dynamicznej w układzie glony *Laminaria ochroleuca* - roztwór zostaje osiągnięty po około 40 min. Wykazano, że czynnikiem wpływającym na intensywność sorpcji analitu w plechach jest sposób preparowania glonów.

Biomasa glonów akumuluje w swoich plechach miedź proporcjonalnie do jej stężenia w roztworze. Wyniki badań wskazują na dobre dopasowanie modelu izotermy Langmuira do opisu równowagi w układzie glony *Laminaria ochroleuca* - roztwór. Stwierdzono, że pojemność sorpcyjna wyznaczona z izotermy Langmuira jest obarczona dużą niepewnością wyrażoną poprzez $\pm SD_b$, co wynikać może ze sposobu prowadzenia eksperymentu. W układzie statycznym (przy zmniejszającym się stężeniu miedzi w roztworze) parametry sorpcji zależą m.in. od stosunku masy glonów do objętości roztworu.

Analizując wyniki przeprowadzonych badań, można stwierdzić, że preparowane glony *Laminaria ochroleuca* mogą być w przyszłości wykorzystane m.in. jako sorbent w procesach oczyszczania np. ścieków oraz jako bioczułnik zanieczyszczenia ekosystemów wodnych np. metalami ciężkimi, jednak konieczna jest walidacja procedur badawczych.

Literatura

- [1] Kobzar AD, Khristoforova NK. Monitoring heavy-metal pollution of the coastal waters of Amursky Bay (Sea of Japan) using the brown alga *Sargassum miyabei* Yendo, 1907. *Russ J Marine Biol.* 2015;41(5):384-388. DOI: 10.1134/S1063074015050065.
- [2] Mori JF, Neu TR, Lu S, Händel M, Totsche KU, Küsel K. Iron encrustations on filamentous algae colonized by *Gallionella*-related bacteria in a metal-polluted freshwater stream. *Biogeosciences.* 2015;12(18):5277-5289. DOI: 10.5194/bg-12-5277-2015.
- [3] Christoforidis AK, Orfanidis S, Papageorgiou SK, Lazaridou AN, Favvas EP, Mitropoulos A. Study of Cu(II) removal by *Cystoseira crinitophylla* biomass in batch and continuous flow biosorption. *Chem Eng J.* 2015;277(1):334-340. DOI: 10.1016/j.cej.2015.04.138.
- [4] Yalçın S. The mechanism of heavy metal biosorption on green marine macroalga *Enteromorpha linza*. *Clean - Soil, Air, Water.* 2014;42(3):251-259. DOI: 10.1002/clen.201200500.
- [5] Hadiyanto H, Pradana AG, Buchori L, Sri Budiayati C. Biosorption of heavy metal Cu²⁺ and Cr²⁺ in textile wastewater by using immobilized algae. *Resear J Applied Sci Eng Technol.* 2014;7(17):3539-3543. <http://maxwellsci.com/print/rjaset/v7-3539-3543.pdf>.
- [6] Rajfur M, Klos A, Waclawek M. Sorption of copper(II) ions in the biomass of alga *Spirogyra* sp. *Bioelectrochemistry.* 2012;87:65-70. DOI 10.1016/j.bioelechem.2011.12.007.
- [7] Li YX, Wang Y, Zhao FJ. Kinetic and equilibrium studies of chromium(VI) biosorption by spent macroalgae *Polysiphonia urceolata* and *Chondrus ocellatus*. *Biotechnol Biotechnol Equip.* 2015;29(3):498-505. DOI: 10.1080/13102818.2015.1011374.
- [8] Soleymani F, Khani MH, Pahlavanzadeh H, Manteghian M. Study of cobalt(II) biosorption on *Sargassum* sp. by experimental design methodology. *Inter J Environ Sci Technol.* 2015;12(6):1907-1922. DOI: 10.1007/s13762-014-0739-0.
- [9] Vijayaraghavan J, Bhagavathi Pushpa T, Sardhar Basha SJ, Vijayaraghavan K, Jegan J. Evaluation of red marine alga *Kappaphycus alvarezii* as biosorbent for methylene blue: isotherm, kinetic, and mechanism studies. *Separat Sci Technol.* 2015;50(8):1120-1126. DOI: 10.1080/01496395.2014.965260.
- [10] Keshkar AR, Hassani MA. Biosorption of thorium from aqueous solution by *Ca*-pretreated brown algae *Cystoseira indica*. *Korean J Chemic Eng.* 2014;31(2):289-295. DOI: 10.1007/s11814-013-0220-7.
- [11] Yalçın E, Çavuşoğlu K, Maraş M, Bıykoğlu M. Biosorption of lead(II) and copper(II) metal ions on *Cladophora glomerata* (L.) Kütz. (Chlorophyta) algae: Effect of algal surface modification. *Acta Chim Slov.* 2008;55:228-232.
- [12] Yu Q, Matheickal JT, Yin P, Kaewsarn P. Heavy metal uptake capacities of common marine macro algal biomass. *Water Res.* 1999;33(6):1534-1537. DOI: 10.1016/S0043-1354(98)00363-7.
- [13] Jayakumar R, Rajasimman M, Karthikeyan C. Optimization, equilibrium, kinetic, thermodynamic and desorption studies on the sorption of Cu(II) from an aqueous solution using marine green algae: *Halimeda gracilis*. *Ecotoxicol Environ Safety.* 2015;121(1):199-210. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2015.03.040.
- [14] Gupta VK, Rastogi A, Saini VK, Jain N. Biosorption of copper(II) from aqueous solutions by *Spirogyra* species. *J Colloid Interface Sci.* 2006;296:59-63. DOI: 10.1016/j.jcis.2005.08.033.
- [15] Saeed A, Iqbal M, Akhtar MW. Removal and recovery of lead(II) from single and multimetal (Cd, Cu, Ni, Zn) solutions by crop milling waste (black gram husk). *J Hazard Mater B.* 2005;117:65-73. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2004.09.008.
- [16] Rajfur M, Klos A, Waclawek M. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by red algae *Palmaria palmata*: Study of the kinetics and the equilibrium of sorption. In: Pawłowski L, Dudzińska MR, Pawłowski A, editors. *Environmental Engineering*. London: Taylor & Francis Group; 2013, 533-540.

SORPTION OF COPPER IN MARINE ALGAE *Laminaria ochroleuca* BACHELOT DE LA PYLAIE

Chair of Biotechnology and Molecular Biology, Opole University, Poland

Abstract: The kinetics and equilibrium of sorption process of copper in marine algae *Laminaria ochroleuca* Bachelot de la Pylaie was examined under laboratory conditions. The sorption from the solution of copper sulfate was performed under static conditions, by decreasing the concentration of Cu²⁺ in solution. The impact of algal

biomass preparation method on its sorption properties was also examined. It has been shown that equilibrium is reached after about 40 minutes. Under the conditions of the experiment 45-50% of copper ions from the initial solution are being sorbed in the first 10 minutes. To describe the equilibriums was used the Langmuir isotherm model. It has been found that algae sorb Cu^{2+} ions in proportion to their content in the solution in which they are immersed. One can assume that 40 mins exposure of algae contaminated with heavy metals in polluted waters, will increase the concentration of these analytes in proportion to their concentration in the studied waters. The results were compared with the results of the sorption properties of marine algae *Palmaria palmata* and freshwater algae *Spirogyra* sp. Due to the high uncertainty of study results no attempt was made to indicate which species of algae is a better sorbent. Based on the study it can be assumed that the seaweed *Laminaria ochroleuca* Bachelot de la Pylaie may be used in the future eg. in phytoremediation of surface waters and as a biosensor for monitoring of aquatic ecosystems.

Keywords: copper, algae *Laminaria ochroleuca* Bachelot de la Pylaie, sorption kinetics, Langmuir isotherm

