

Zastosowanie metod biologiczno-fizycznych do usuwania zanieczyszczeń pestycydowych z wody

*Katarzyna Ignatowicz-Owsieniuk
Politechnika Białostocka*

1. Wstęp

Istotną cechą współczesnej epoki jest intensywny rozwój demograficzny, powodujący wzrost zapotrzebowania na wodę do picia oraz intensyfikację produkcji żywności. Woda do picia powinna mieć skład korzystny dla zdrowia człowieka, nie powinna zawierać substancji dla niego szkodliwych. W zdegradowanym środowisku wodnym obecne są jednak liczne zanieczyszczenia obce, do których należą mikrozanieczyszczenia będące wynikiem masowej presji antropogenicznej. Wśród kilku tysięcy związków organicznych, zidentyfikowanych jako zanieczyszczenia wód, istotną grupę stanowią chemiczne środki ochrony roślin. Należą one do substancji, przy pomocy których człowiek stara się rozwiązać jeden z fundamentalnych problemów – niedostatek żywności. Brak możliwości całkowitej rezygnacji z użycia pestycydów, zmusza do wprowadzenia różnych środków ostrożności mających na celu ochronę środowiska, zdrowia i życia organizmów żywych, do szukania sposobów łagodzących ich uboczne działania, czy też usprawniania metod ich detoksykacji.

Należy dążyć do tego, aby usprawnić proces przygotowania wody pitnej na stacjach uzdatniania ewentualnie zastosować środki zapobiegawcze już u samego konsumenta. Wiele mikrozanieczyszczeń trudno usuwa się w konwencjonalnych procesach stosowanych w technologii wody. W związku z tym, ich obecność w wodach ujmowanych z przeznaczeniem do zaopatrzenia ludności, znacznie komplikuje układ stacji uzdatniania.

2. Charakterystyka biologicznych filtrów węglowych [1-3]

Filtry węglowe wykazują po określonym czasie pracy wzrost aktywności biologicznej złoża. Są bowiem dobrym podłożem dla rozwoju mikroflory, gdyż zasorbowane na wypełnieniu substancje organiczne stanowią doskonałą pożywkę. Mikroorganizmy te masowo rozwijają się, odżywiają zaadsorbowanymi substancjami organicznymi i powodują bioregenerację węgla. Po upływie określonego czasu pracy złoża, przy dostatecznym natlenieniu i temperaturze, dochodzi do nagromadzenia substancji odżywczych dla mikroorganizmów i do ich intensywnego rozwoju. Od momentu wpracowania biologicznie aktywnych filtrów węglowych następuje okres przełamania pracy złoża, po którym procesowi sorpcji zaczyna towarzyszyć proces biodegradacji zanieczyszczeń. W zależności od czasu pracy kolumn węglowych może dojść do dominacji jednego z tych procesów nad drugim lub do ustalenia się równowagi między nimi [2].

W wyniku aktywności biochemicznej usuwane są substancje wcześniej zaadsorbowane na węglu. Proces bioregeneracji zdeterminowany jest przez własności adsorpcyjne węgla i prędkość transportu zanieczyszczeń oraz kinetykę wzrostu drobnoustrojów [2,6]. Zjawisko to wydłuża czas efektywnej pracy filtra poprzez ciągłe odnawianie dostępnej dla adsorpcji powierzchni. W warunkach równowagi w złożu węglowym tylko taka ilość substancji organicznych może zostać na nowo zaadsorbowana, jaka uprzednio została usunięta wskutek mineralizacji. Jest to uzależnione od stałych warunków, optymalnych dla przebiegu procesu biodegradacji.

W wyniku koncentracji substratu rozwija się mikroflora przystosowująca się do rozkładu zaadsorbowanych związków [3,6]. Informacją o wpracowaniu biologicznie aktywnych filtrów węglowych są fizykochemiczne wskaźniki jakości wody, tj. ubytek zawartości tlenu rozpuszczonego i przyrost zawartości ditlenku węgla. Stężenie tych gazów stanowi wskaźnik procesu oddychania mikroorganizmów. O intensywności procesów mineralizacji zachodzących w BAFw można wnioskować na podstawie wskaźnika Eberhardta, Madsena i Sontheimera, którego wartość wyliczana jest jako stosunek ubytku ChZT nadmanganianowego lub dichromianowego do ubytku tlenu rozpuszczonego. Zależność tę można zapisać równaniem:

$$S = \Delta \text{ChZT} / \Delta \text{O}_2$$

gdzie:

- S – wskaźnik Eberhardta, Madsena i Sontheimera,
- ΔChZT – ubytek ChZT nadmanganianowego lub dichromianowego,
- ΔO_2 – ubytek tlenu rozpuszczonego.

Rozróżniamy następujące przypadki:

- $S=1$ - sorpcja i biodegradacja zachodzą z taką samą intensywnością,
- $S<1$ - biodegradacja przeważa nad sorpcją,
- $S>1$ - sorpcja dominuje nad biodegradacją,
- $S=0$ - sorpcja i biodegradacja nie zachodzą,
- S – nie oznaczone: $\Delta ChZT>0$ i $\Delta O_2=0$ – zachodzi tylko sorpcja

3. Metodyka badawcza

Proces usuwania jednych z najczęściej stosowanych w Polsce herbicydów fenoksyoctowych z wody prowadzono na biologicznych filtrach aktywnych. W skład modelu badawczego wchodziły dwie kolumny o średnicy 25 mm i wysokości czynnej 1000 mm. Każdą z kolumn podzielono na cztery odcinki, każdy po 250 mm. Miało to na celu sprawdzenie szybkości przesuwania się czoła krzywej przebiecia, a także intensywności rozwoju życia biologicznego na całej długości filtra. Oczyszczany roztwór doprowadzany był do warstwy rozprowadzającej filtra za pomocą pompki perystaltycznej. System regulacji prędkości przepływu przez złożę realizowany był za pomocą zaworów kropłownicowych. Badania prowadzono przy temperaturze około 20°C przy obojętnym odczynie roztworu roboczego. Wypełnienia biologicznych filtrów stanowiły węgle aktywne wytwarzane przez Zakład Produkcyjny GRYFSKAND Sp. z o.o. w Hajnówce. Zastosowano dwa typy sorbenta: WD-extra i WG-12 (tab. 1).

WD-extra – otrzymywany z pyłu węgla kamiennego i lepiszcza poprzez wyprasowanie cylindrycznych granул, a następnie ich suszenie, karbonizowanie i aktywację parą wodną. Produkowany jest z jednego typu węgla kamiennego z wytypowanej kopalni, co gwarantuje utrzymanie normatywnych, wysokich wskaźników jakościowych. Przeznaczony jest do uzdatniania wody pitnej w dużych stacjach uzdatniania wody, jak również w małych instalacjach filtrów i kontenerów. Producent podaje, że węgiel ten dobrze usuwa z wody zanieczyszczenia organiczne, detergenty, pestycydy, smak, zapach, chlor.

WG-12 – produkowany ze specjalnego, niskopopiołowego węgla kokowego z wybranej kopalni oraz dobranego odpowiednio lepiszcza. Przeznaczony jest do uzdatniania wody w dużych i małych instalacjach filtrów i kontenerów. Dzięki dobrze rozwiniętej strukturze porów dobrze usuwa z wody mikrozanieczyszczenia szkodliwe dla zdrowia.

Parametry chemiczne oczyszczanej wody podano w tabeli 2. Roztwory robocze sporządzono dawkując herbicyd do odchlorowanej wody, dzięki czemu otrzymano następujące stężenia substancji aktywnej:

- 70 µg Aminopielika D na litr,
- 120 µg Chwastoxu Extra na litr.

Stężenia substancji pestycydowych dobrano tak, aby ciągły proces badawczy trwał racjonalny okres czasu. Autor zdecydował się na takie stężenia w oparciu o wyniki badań pilotażowych prowadzonych na krótkich kolumnach 250 mm, na które doprowadzano różne ilości herbicydów. Na ich podstawie stwierdzono, iż w przytaczanych zakresach stężeń pestycydu, nie miał on wpływu na różnorodność form życia biologicznego. Poza tym związki fenoksy-*o*ctowe są biodegradowalne metodami tlenowymi i ulegają rozkładowi przez mikroorganizmy glebowe jak i osadu czynnego na substancje prostsze.

Eksperyment prowadzono metodą dynamiczną przy stałym dopływie roztworu na złoża z obciążeniem hydraulicznym $2 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$, co dawało 30-minutowy czas kontaktu wody ze złożem. Obciążenie to podyktowane było efektami uzyskanymi na etapie badań dynamicznych oraz ograniczeniami wynikającymi z prowadzenia doświadczeń w skali laboratoryjnej. Ponadto jest to obciążenie stosowane do tego typu doświadczeń na BAF [6].

Tabela 1. Charakterystyka węgla aktywnych
Table 1. Characteristics of active carbons

Parametr	Węgiel	
	WD-extra	WG-12
Powierzchnia właściwa [m^2/g]	950÷1050	1000
Objętość porów [cm^3/g]	0,85÷0,95	0,8
Uziarnienie [mm]	1,0÷1,5	1,0÷1,5
Zdolność dechloracji [cm]	4÷5	5
Liczba metylenowa [cm^3]	22	30
Liczba jodowa [mg/g]	900÷1000	1050
Liczba fenolowa [%]	4÷5	4
Wytrzymałość mechaniczna [%]	90	95÷97
Ścieralność [%]	3,0	1,0

Źródło: opracowanie własne na podstawie materiałów producenta

W filtratach pobieranych w siedmiodniowych odstępach czasowych określano stężenie substancji aktywnych metodą TLC i HPLC, stężenie wszystkich zanieczyszczeń metodą ChZT_{Mn}, a także sprawdzano ilość tlenu rozpuszczonego, kwasowość, zasadowość, odczyn, żelazo, mangan oraz formy azotu. Ponadto prowadzono obserwacje mikroskopowe rozwijającego się życia biologicznego. Wyniki podane w pracy są średnią arytmetyczną z co najmniej trzech pomiarów. Oznaczenia prowadzone były metodami klasycznymi oraz przy użyciu spektrofotometru DR 2000 firmy HACH, tlenomierza OXI SET 330 firmy

WTW oraz pH-metru firmy WTW. Oznaczenia kwasów fenoksyoctowych wykonano dwójako [3,4,5,7]:

1. metodą chromatografii cienkowarstwowej TLC wg PN-73/C-04608/09,10. Oznaczenie to prowadzono na płytkach pokrytych żelazem krzemionkowym 60 F 254; chromatogramy rozwijano w mieszaninie benzen : kwas octowy : eter naftowy w stosunku 5:2:13 i wywoływano w świetle UV. Rozwijanie chromatogramów zachodziło w poziomych komorach DS-II-20X20 firmy CHROMEDES z Lublina,
2. metodą chromatografii cieczowej HPLC według Di Corcia i Marchetti (1992, Environ. Sci. & Technol. 26, 66-74). Po elucji i zateżeniu ekstraktu kwasy fenoksyoctowe oznaczano techniką wysokociśnieniowej chromatografii cieczowej w układzie faz odwróconych. Warunki chromatografowania były następujące: detektor PDA-UV, długość fali 230 nm, kolumna Alltima C18, 150x4,6 mm, 5 µm, fazy ruchome A i B: mieszanina 0,17% kwasu ortofosforowego, metanolu i acetonitrylu o czystości HPLC, nastrzyk 100 µl, przepływ fazy ruchomej 1 cm³/min, czas rozwijania chromatogramu wynosił 40 minut.

Tabela 2. Parametry oczyszczonej wody

Table 2. Parameters of treated water

Parametr	Wartość		
	min	max	średnia
ChZT _{Mn} [mgO ₂ /l]	90,0	400,0	180,7
Żelazo [mg/l]	0,1	0,3	0,13
Mangan [mg/l]	0,0	0,0	0,0
Azot amonowy [mg/l]	0,02	2,0	0,56
Azot azotynowy [mg/l]	0,003	0,1	0,035
Azot azotanowy [mg/l]	0,8	1,2	1,03
2,4-D[µg/l]	70	70	70
MCPA [µg/l]	120	120	120

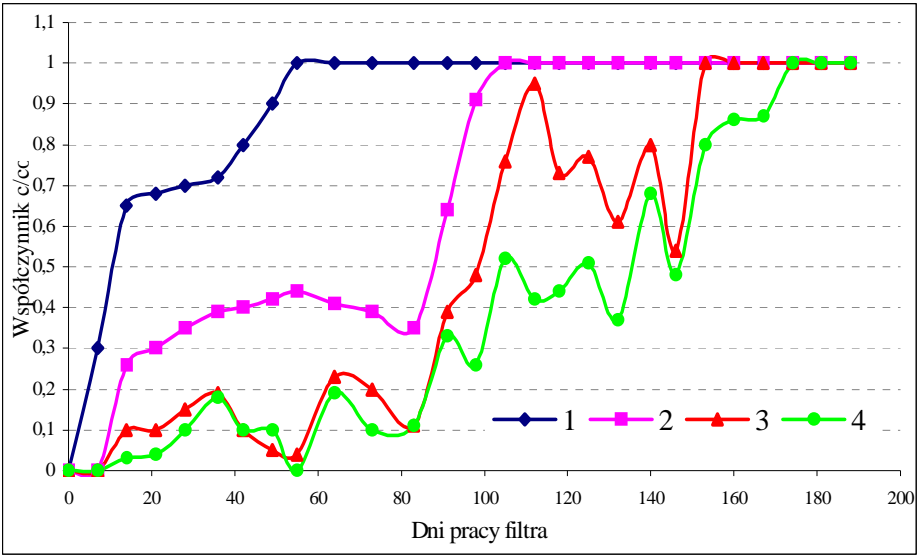
4. Dyskusja uzyskanych wyników

Badania nad efektem usuwania środków ochrony roślin na biologicznych filtrach aktywnych pozwoliły wyznaczyć izoplany adsorpcji, które wykreślono jako zależność stężenia herbicydu w odpływie z kolumny do czasu jej pracy (rys. 1÷2). Ilość herbicydu zobrazowano, powszechnie stosowanym do opisu sorpcji dynamicznej, współczynnikiem c/c_0 , gdzie c jest to stężenie sub-

stancji na dopływie kolumny, zaś c_0 – w odpływie z kolumny. Współczynnik ten podczas pracy filtra i zapełniania powierzchni aktywnej sorbenta stopniowo dąży do 1. Wyliczono także wskaźnik testu Eberhardta, Madsena i Sontheimera (S), na podstawie którego można określić mechanizm detoksykacji pestycydów.

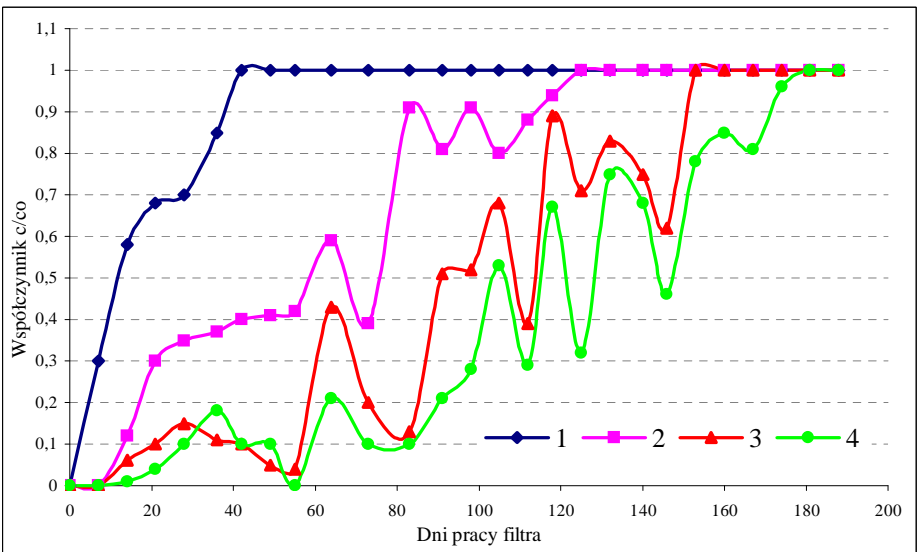
Podczas całego cyklu badawczego efektywność usuwania związków fenoksyoctowych na pierwszej kolumnie była podobna na obu węglach. Okresowo wyższe efekty uzyskiwano na węglu WD-extra, ale przebicie obu filtrów nastąpiło w tym samym czasie, tj. 55 dnia pracy (rys. 3). Na drugiej kolumnie skuteczność detoksykacji herbicydów była większa na węglu WD-extra, jednak przebicie tego filtra nastąpiło o 20 dni wcześniej, tj. 105 dnia badań. Kolumna z węglem WG-12 pracowała do 125 doby (rys. 4). Działalność życiowa mikroorganizmów została zanotowana dopiero po około 60 dniach i trwała do 85 dnia na filtrze WD-extra oraz do 105 na WG-12. Efektywność usuwania pestycydów na trzeciej kolumnie była podobna na obu złożach. Okresowo lepszym okazał się sorbent WD-extra, zaś czasem WG-12. Podobnie przebicie filtrów nastąpiło w tym samym czasie, tj. 153 dnia pracy. Działalność bioflory i biofauny ujawniła się już od 40 dnia i trwała prawie do końca, czyli do 150 doby. Większą intensywność procesów biologicznych można było zaobserwować na złożu WG-12 (rys. 5) Na czwartej kolumnie zdecydowanym okazał się sorbent WG-12. Filtr ten działał dłużej o tydzień niż WD-extra, bo do 181 dnia. Mikroorganizmy rozwinęły się na tym odcinku już 38 dnia i utrzymywały swoją aktywność do 165 dnia (rys. 6).

W celu określenia stopnia aktywności biologicznej badanych złóż przeprowadzono test EMS. Wartość wskaźnika S nie pozwala jednoznacznie stwierdzić, na której kolumnie ilość biomasy była największa. Rozwój mikroorganizmów nastąpił po około 38 dobach, kiedy to zaobserwowano spadek współczynnika S oraz polepszenie efektu pracy kolumn. Zaobserwowano, iż szybszy rozwój biocenozy filtrów nastąpił na dalszych odcinkach kolumn, gdzie początkowo dopływała woda pozbawiona substancji toksycznych. Podczas całego cyklu badawczego nie zanotowano, aby wartość S znalazła się w przedziale od 0 do 1. Świadczy to o tym, iż procesy biologiczne nie miały większego wpływu na detoksykację pestycydów, nie dominowały nad procesem sorpcji, a jedynie przyczyniały się do oczyszczania zajętych miejsc aktywnych sorbenta regenerując go biologicznie, czym przedłużyły faktyczny czas działania filtrów.



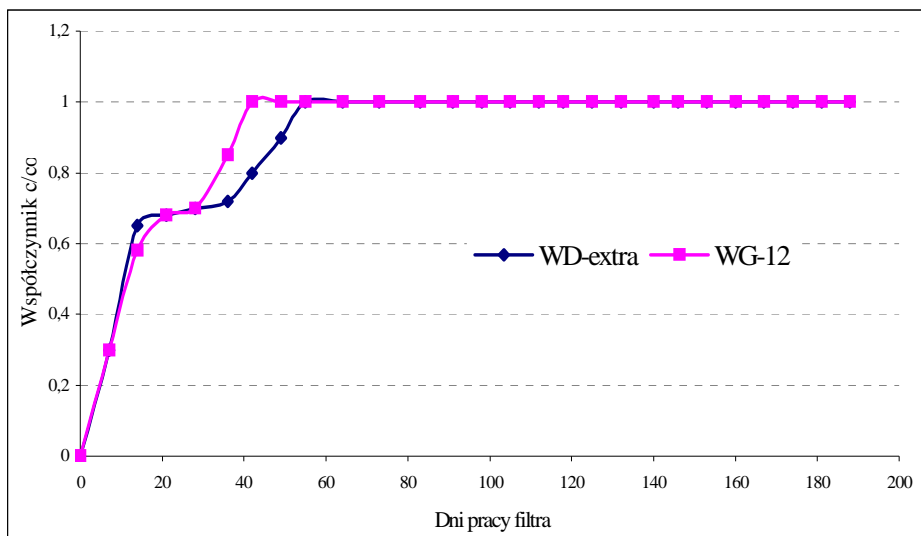
Rys. 1. Izoplana biosorpcji pestycydów na kolumnie WD-extra

Fig. 1. The sorption's isoplan of phenoxyacetic pesticides on the WD-extra filter

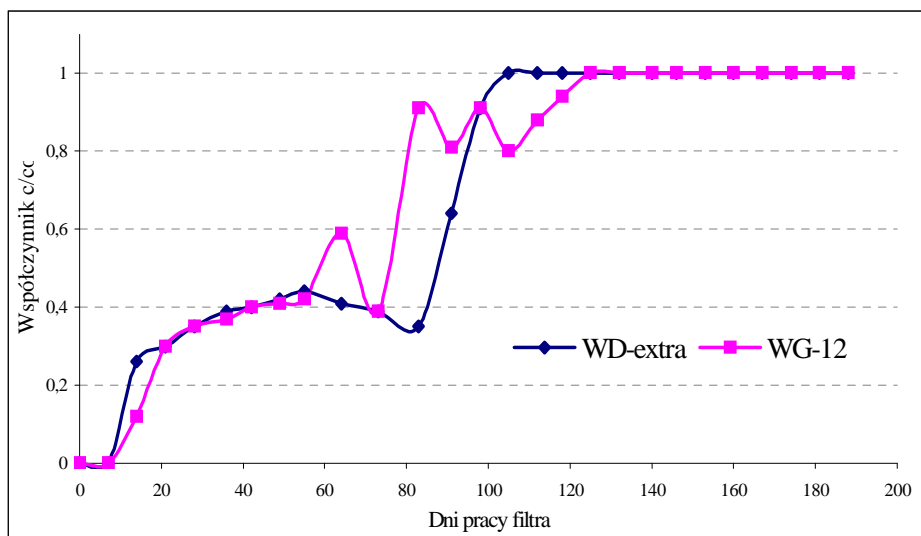


Rys. 2. Izoplana biosorpcji pestycydów na kolumnie WG-12

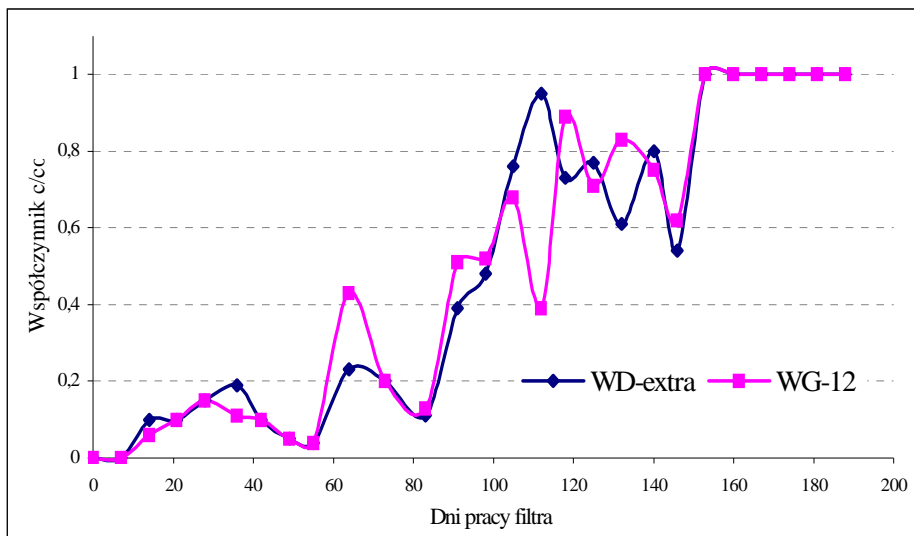
Fig. 2. The sorption's isoplan of phenoxyacetic pesticides on the WG-12 filter



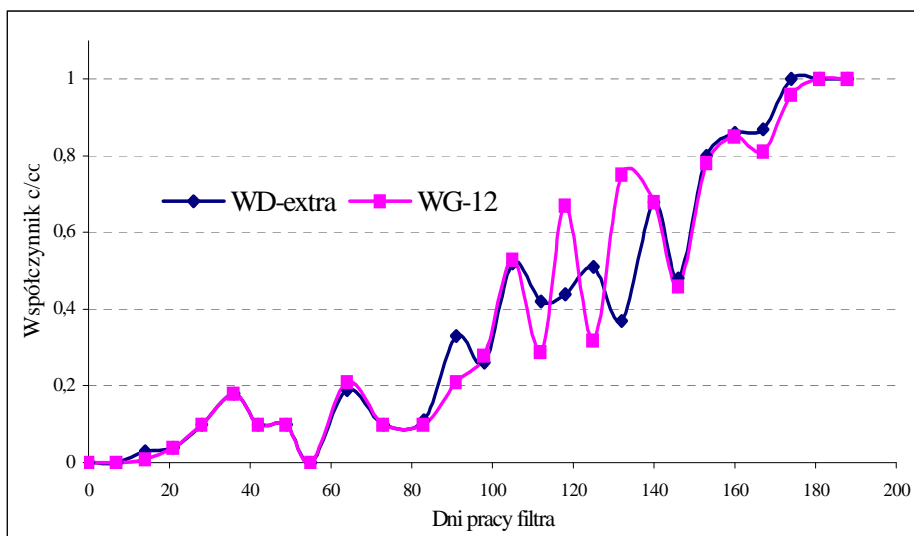
Rys. 3. Porównanie izoplan sorpcji węgla WD-extra i WG-12 na pierwszym odcinku filtra
Fig. 3. The comparison of the adsorption isotherms of carbons WD-extra and WG-12 on the first filter's part



Rys. 4. Porównanie izoplan sorpcji węgla WD-extra i WG-12 na drugim odcinku filtra
Fig. 4. The comparison of the adsorption isotherms of carbons WD-extra and WG-12 on the second filter's part



Rys. 5. Porównanie izoplan sorpcji węgla WD-extra i WG-12 na trzecim odcinku filtra
Fig. 5. The comparison of the adsorption isotherms on carbons WD-extra and WG-12 on the third filter's part



Rys. 6. Porównanie izoplan sorpcji węgla WD-extra i WG-12 na czwartym odcinku filtra
Fig. 6. The comparison of the adsorption isotherms on carbons WD-extra and WG-12 on the fourth filter's part

W okresie pełnej biologicznej aktywności, we wszystkich złożach nastąpił intensywny rozwój mikroorganizmów. Pod względem rodzajów drobnoustrojów biocenozy zasiedlające badane węgle aktywne na ogół były zbliżone. Mikroflorę i mikrofaunę stanowiły przede wszystkim liczne bakterie, między innymi kolonijne nie rozgałęzione bakterie siarkowe *Beggiatoa alba*. Ponadto stwierdzono obecność gatunków grzybów strzępkowych i drożdżopodobnych, między innymi *Leptomitus lacteus*. Zaobserwowano także sinice *Oscillatoria putrida*. Dość licznie reprezentowane były pierwotniaki. Na biologicznych filtrach aktywnych stwierdzono obecność wiciowców zwierzęcych *Zooflagellata* zarówno osiadłych jak i wolnopływających, w większych ilościach obecna była *Glaucoma scintillans*. Pierwotniaki zarodkowe *Protozoa sarcodina* reprezentowane były przez *Amoeba proteus*. Na węglu typu WG-12 dodatkowo stwierdzono obecność orzęsków wolnopływających oraz osiadłych, na przykład *Vorticella microstoma*, orzęsków pełzających *Aspidisca species* oraz pierwotniaków z gatunku słonecznic *Actinophys sol*.

Ograniczoną biodegradację herbicydów i ograniczony rozwój mikroorganizmów na kolumnach węglowych można tłumaczyć toksycznością zawartych w oczyszczanej wodzie pestycydów. Prowadzone badania miały na celu przede wszystkim sprawdzenie podatności herbicydów fenoksyoctowych na biosorpcję na biologicznych filtrach aktywnych. Starano się także określić przydatność węgla typu WD-extra i WG-12 w tym procesie. W czasie doświadczeń w filtracie oznaczano także stężenie żelaza, manganu i form azotu. W złożach węglowych zaobserwowano w czasie trwania cyklu badawczego procesy nityfikacyjne, prowadzące do ubytku azotu amonowego z wody, przy jednoczesnym wzroście w odpływie zawartości azotu azotynowego oraz azotu azotanowego. Stwierdzono także, iż badane filtry zapewniały obniżenie zawartości żelaza.

5. Podsumowanie

Możliwe jest usuwanie herbicydów fenoksyoctowych na BAFw wypełnionych sorbentami krajowymi. Porównując uzyskane wyniki skuteczności usuwania herbicydów stwierdzono, że lepszym sorbentem okazał się węgiel typu WG-12. Sorbent ten charakteryzował się dłuższym okresem działania oraz większą efektywnością usuwania zanieczyszczeń pestycydowych. Mechanizm usuwania tych związków zachodzi przede wszystkim na drodze sorpcji, zaś towarzysząca jej biodegradacja przedłuża czas pracy kolumn węglowych poprzez regenerację powierzchni aktywnej sorbenta, co obrazuje charakterystyczne obniżenie się współczynnika c/c_0 . Rozwój biomasy we wszystkich złożach jest zjawiskiem naturalnym występującym zawsze na filtrach węglowych, jednak jego intensywność uzależniona jest od składu oczyszczanej wody. Nie stwier-

dzono znaczącej zależności między rodzajem podłoża węglowego a składem biocenozy zasiedlającej BAFw. Jednakże wraz z długością filtra, a co jest z tym związane, dłuższą pracą kolumny w warunkach bez dopływu substancji pestycydowych, następował intensywniejszy rozwój mikroorganizmów. Można stwierdzić, że aktywność biologiczna w przypadku usuwania mikrozanieczyszczeń pestycydowych sprzyja przedłużeniu cyklu pracy kolumn sorpcyjnych, ale nie przyczynia się do znacznego zwiększenia ich skuteczności. Na podstawie wartości współczynnika S stwierdzono, że główną rolę podczas oczyszczania analizowanej wody na biologicznych złożach węglowych odgrywał jednak proces sorpcji. Towarzysząca sorpcji aktywność mikrobiologiczna nie miała dominującego znaczenia. Przez większość trwania cyklu badawczego miała tylko symboliczny wpływ na skuteczność usuwania zanieczyszczeń, ale powodowała jednocześnie przedłużenie cyklu pracy kolumn.

W złożach węglowych zaobserwowano w czasie trwania cyklu badawczego procesy nityfikacyjne, prowadzące do ubytku azotu amonowego z wody, przy jednoczesnym wzroście w odpływie zawartości azotu azotynowego oraz azotu azotanowego. Stwierdzono także, iż badane filtry zapewniały obniżenie zawartości żelaza.

Nie bez znaczenia jest też fakt, że działalność życiowa mikroorganizmów niewątpliwie przyczyniła się do zmniejszenia ilości toksycznych zanieczyszczeń powstających podczas procesu oczyszczania wody z zanieczyszczeń pestycydowych. Zanieczyszczenia te stały się pożywką mikroorganizmów, co ograniczyło ilość substancji będących odpadami z procesów oczyszczania wody niekorzystnie oddziałujących na środowisko.

Literatura

1. **Adamski W.:** Kinetyka procesu adsorpcja-biodegradacja na złożu węgla aktywnego. „Ochrona Środowiska” 1994 nr 3-4.
2. **Adamski W., Grochulska-Segal E.:** Wielofunkcyjność kolumn węgla aktywnego w układach technologicznych uzdatniania i odnowy wody. GWiTS 1993 nr 7.
3. **Ignatowicz-Owsieniuk K.:** Usuwanie wybranych chemicznych środków ochrony roślin z wody metodą sorpcji na węglu aktywnym. Praca doktorska, Politechnika Białostocka, Białystok 2000.
4. Manual of Pesticide Residue Analysis. Pesticides Commission. DFG Deutsche Forschungsgemeinschaft, 1987, v. I-II
5. **Nawrocki J.:** Wybrane metody zateżania mikrozanieczyszczeń organicznych. . Mat. Symp. „Związki organiczne w środowisku i metody ich oznaczania.” Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa 1994.
6. **Perchuć M., Grabińska-Łoniewska A.:** Badania technologiczne wpływu rodzaju węgla użytego w BAF na usuwanie kwasów humusowych. Mat. konf. „Węgiel aktywny w ochronie środowiska.” Częstochowa – Hajnówka – Białowieża 1998.

7. Polska Norma PN-73/C-04608/09. Woda i ścieki. Badania zawartości pestycydów. Oznaczanie 2,4-D; MCPA; mekopropu i dichloropropu metodą chromatografii cienkowarstwowej.

Application Of Biological And Physical Methods For Removal Of Pesticide Contaminants From Water

Abstract

The research was carried out using a dynamic method (with a constant inflow of solution – $2 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$). Water had 30-minute contact with the filter's bed. The concentration of: pesticide (using TLC and HPLC method), other contaminants (using COD_{Mn} method), dissolved oxygen (using OXI 330 oxymeter), iron, manganese, different forms of nitrogen as well as pH, acidity and alkalinity were determined in filtrate which was sampled periodically. Biocenosis on the filters was observed using a microscope.

The aim of this research was to determine the influence of active carbon on efficiency of pesticide micro pollution removal and the influence of microorganisms developing on the filter's bed on the process. The efficiency of water treatment was estimated basing on adsorption isoplans of pollution parameters in water. EMS test was made to describe a degree of biological activity. The S parameter does not show clearly where the quantity of biomass is the biggest.

Comparison of results of herbicide removal efficiency shows, that active carbon WG-12 is a better sorbent. It is characterised by longer working period and better efficiency in pesticide contaminants removal.

During the research period in the active carbon beds the nitrification processes were observed. Those processes cause removal of ammonia nitrogen and at the same time increase of nitrate and nitrite nitrogen concentration in the filtrate. It was also observed that tested filters caused decrease in iron concentration.

The next important fact is, that microorganisms' life activity undoubtedly contributed to decrease of the concentration of toxic contaminants, which arise during process of water polluted by pesticide contaminants treatment.