

Paulina WAWRZY尼亚K, Longina STĘP尼亚K

Politechnika Częstochowska, Instytut Inżynierii Środowiska
ul. Brzeźnicka 60a, 42-200 Częstochowa
e-mail: stepniak@is.pcz.czest.pl

Usuwanie z wody herbicydu 2,4-D na wybranym węglu aktywnym

Removal of the Herbicide 2,4-D from Water on the Selected Activated Carbon

Among anthropogenic pollution large group of compounds are pesticides, especially herbicides. Tens of thousands of products used in agriculture, horticulture, forestry or fisheries pose a major threat to the environment. Many of the substances used are carcinogenic, mutagenic or teratogenic, also largely responsible for allergies. But above all, they have a major impact on environmental degradation. Many of these substances are hard-degradable compounds. Applied to the soil environment, they leak with run-off water into the groundwater and contaminate the whole environment, and hinder water treatment. The aim of the study was to assess the effectiveness of the intensification of the process of adsorption of 2,4-D from water on the carbon filters. A modification of this system based on the action of the ultrasonic field solution was then subjected to filtration. The principle of operation is based on ultrasound disintegration of macromolecules, and on oxidation by the generation of reactive free radicals. Such modified molecules become more adsorbable within the pores of the adsorbent, and better biodegradable. Intensification of the process could allow for simplification of the technological line, shortening its work and increase the efficiency of treated water. The use of ultrasonic field as a means of supporting the process of adsorption on activated carbon bed brought the desired effect. This is best seen on a bed of activated carbon and basic activated carbon-assisted activated sludge. In the process of removal of 2,4-D in biological systems in activated carbon deposits unmodified, but better results were obtained for beds with biopreparation. Analysis indicator EMS led that the process predominantly deposits were sorption, while degradation occurred only in a small margin. This is correlated with the dwindling microorganisms on activated carbon. According to literature reports, the number is the highest in the upper layer of the bed. It has been observed the increase of the number of microorganisms on a bed of biopreparation the filtered solution of the 2,4-D modified ultrasonic field.

Keywords: adsorption, 2,4-D (2,4-dichlorophenoxyacetic acid), biodegradation, sonification

Wstęp

Zanieczyszczenia antropogeniczne znajdujące się w wodach pochodzą głównie z przemysłu, a także z rolnictwa czy innej działalności człowieka. Do podstawowych zanieczyszczeń tego typu zalicza się przede wszystkim: metale ciężkie, chloropochodne węglowodorów alifatycznych, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, chlorobenzeny, akryloamid czy pestycydy [1].

Dużą i zróżnicowaną grupę związków stanowią właśnie pestycydy, które dostają się do wód głównie z sektora rolniczego, ale także ze ściekami. Niektóre z nich są substancjami naturalnymi, ale na szeroką skalę stosowane są związki syntetyczne, głównie związki chloroorganiczne i fosforoorganiczne, karbaminiany oraz pochodne kwasów karboksylowych, w tym kwasu fenoksyoctowego. O możliwości wykorzystania danego pestycydu decyduje nie tylko jego aktywność wobec danego organizmu, ale także wpływ na inne organizmy (toksyczność/ transformacje) czy czas pozostawania w środowisku. Metabolity przemian pestycydów są często bardziej toksyczne w środowisku niż ich formy wyjściowe [2].

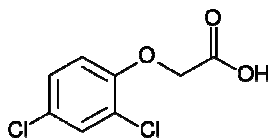
Zanieczyszczenia wód pestycydami są spowodowane głównie spływami opadów z gleb, gdzie stosowano te środki, przenikaniem ich przez gleby do głębszych warstw wód, a także z przypadkowych aplikacji na tereny wodne (rozpylanie z samolotu). Część zanieczyszczeń trafia także do wód ze ściekami (z produkcji, z gospodarstw domowych) [3].

Zawartość tych związków w wodach nie powinna przekraczać $0,5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ dla wszystkich oznaczanych pestycydów lub $0,1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ dla każdego oznaczonego pojedynczo. W przypadku aldryny, dieldryny, heptachloru i epoksydu heptachloru dopuszczalna zawartość wynosi $0,030 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ [4]. Do najskuteczniejszych metod stosowanych w celu usuwania pestycydów z wody zalicza się przede wszystkim: infiltrację i filtrację powolną, sorpcję, utlenianie chemiczne, procesy membranowe oraz biodegradację. Jednakże najlepsze efekty osiągnięto przy zastosowaniu metod skojarzonych [1].

Jako przykład pestycydu wybrano kwas 2,4-dichlorofenoksyoctowy (2,4-D). 2,4-D należy do grupy herbicydów wywodzących się od kwasu fenoksyoctowego i stosowany jest w wielu środkach ochrony roślin. Stężenie tego związku w wodach naturalnych jest zróżnicowane. Przykładowo najniższe stężenie 2,4-D w wodzie zlewni Odry zanotowano w punkcie poboru rzeka Kłodnica (Ligota) - ok. $50 \text{ ng}/\text{dm}^3$, najwyższe w punkcie ODRA (Kanał Gliwicki) - ok. $600 \text{ ng}/\text{dm}^3$, a maksymalna wartość odnotowana w czasie 4-letnich badań to nawet ok. $1300 \text{ ng}/\text{dm}^3$ [5].

Według innych badań [6], zawartość 2,4-D w rzece Narwi wynosiła $27,5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ (jesienią). Zanotowano również wahania stężenia badanych związków w zależności od pory roku. W Polsce zabiegi agrotechniczne z użyciem 2,4-D oraz MCPA przypadają w miesiącach wiosennych i jesiennych. W tych okresach stwierdza się maksymalne stężenie tych substancji, zarówno w wodach powierzchniowych, jak i gruntowych [6-8]. Do wód powierzchniowych herbicydy przedostają się głównie podczas wykonywania zabiegów agronomicznych. Intensywność i szybkość przenikania pozostałości do wód podziemnych zależą od wielu czynników, m.in. właściwości fizykochemicznych substancji aktywnej, typu i składu granulometrycznego gleby oraz warunków meteorologicznych. Badania autorów pracy [7] wykazały obecność 2,4-D i MCPA w 90% pobranych prób z wód powierzchniowych, jak również gruntowych. Jednocześnie odsetek prób zawierających pozostałości na poziomie przekraczającym dopuszczalne zawartości dla wody pitnej był znikomy. Natomiast badania analizowane w pracy [9] wykazały obecność 2,4-D i MCPA w wodach gruntowych w ilościach przekraczających dopuszczalne stężenia.

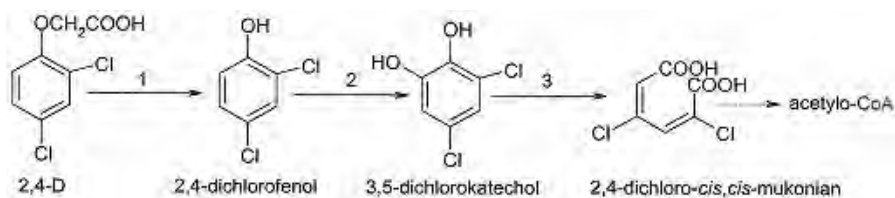
Związek 2,4-D ($C_8H_6Cl_2O_3$) (rys.1) jest to substancja krystaliczna o białym lub żółtym zabarwieniu, lekkim zapachu fenolu lub bezzapachowa, słabo rozpuszczalna w wodzie, ale dobrze w rozpuszczalnikach organicznych. Temperatura topnienia wynosi $138^{\circ}C$, wrzenia - $160^{\circ}C$. Jest sklasyfikowana jako substancja uczulająca, szkodliwa w przypadku spożycia oraz działająca drażniąco na skórę, oczy i układ oddechowy [2, 10].



Rys. 1. Kwas 2,4-dichlorofenoksyoctowy

Fig. 1. 2,4-dichlorophenoxyacetic acid

Za biodegradację 2,4-D przez mikroorganizmy odpowiadają bakterie z grupy *Arthrobacter* oraz *Wautersia*. Poniżej przedstawiono transformację 2,4-D pod wpływem enzymów wytwarzanych przez *Wautersia eutophra* (rys. 2) [11].



Rys. 2. Degradacja 2,4-D przez bakterie z rodzaju *Wautersia eutophra*

Fig. 2. 2,4-D degradation by bacteria of *Wautersia eutophra* genus

Pierwszy etap degradacji polega na udziale monooksygenazy 2,4-D, w wyniku czego powstaje 2,4-dichlorofenol. Następnie zostaje on zhydrolizowany przez hydroksylazę 2,4-dichlorofenolową do 3,5-dichlorokatecholu. Kolejnym etapem jest rozszczepienie pierścienia w pozycji meta pod wpływem 1,2-dioksygenazy 3,5-dichlorokatecholowej, w wyniku czego powstaje 2,4-dichloro-*cis,cis*-mukonian, który po kolejnych przemianach zostaje przekształcony w acetylo-CoA. Jak podano w [11], w czasie rozkładu przeprowadzonego przez *Wautersia eutophra* (przy stężeniu wyjściowym 10 mg/kg w pożywce hodowlanej w glebie), herbicyd 2,4-D w ciągu 72 h został przekształcony z efektywnością na poziomie 45%.

Celem pracy była ocena skuteczności intensyfikacji metodą ultradźwiękową procesu adsorpcji 2,4-D na węglu aktywnym WG-12. Modyfikacja układu polegała na działaniu polem ultradźwiękowym na roztwór podawany na filtr z węglem aktywnym - podstawowym i biologicznie aktywnym. Ultradźwięki (UD) powodują dezintegrację związków wielkocząsteczkowych oraz utlenianie związków poprzez wysokoreaktywne wolne rodniki. Założono, że tak zmodyfikowane cząsteczki staną się potencjalnie lepiej adsorbowalne wewnątrz porów adsorbentu, jak również lepiej biodegradowalne.

1. Metodyka badań

Badania procesów adsorpcji prowadzono w warunkach dynamicznych. Przepływ dynamiczny najlepiej odzwierciedla rzeczywiste warunki uzdatniania wody. W tym celu wykorzystano kolumny o średnicy zewnętrznej 26 mm i wysokości 500 mm.

W badaniach wykorzystano węgiel aktywny (WA) WG-12, który charakteryzuje się zdecydowaną przewagą makroporów (57%), dużą powierzchnią właściwą i wytrzymałością mechaniczną, a także alkalicznym pH wyciągu wodnego (ok. 10).

Węgiel aktywny po odpowiednim przygotowaniu zalewano wodą destylowaną w celu usunięcia gazów lub pobierano węgiel zaszczerpiony mikroflorą. Następnie WA umieszczano w kolumnie jako warstwę filtracyjną złoża do wysokości 100 mm. Warstwa podtrzymująca ze żwirku miała wysokość 20 mm. Roztwór był doprowadzony na złożo za pomocą pompki perystaltycznej i przepływał przez nie grawitacyjnie z prędkością 1 m/h (6-minutowy czas kontaktu). Proces filtracji prowadzono siedem dni po 5 godzin, przy czym po 5 dniach w badaniach była 2-dniowa przerwa. Pięciogodzinny czas filtracji nie odzwierciedlał czasu, w którym mogły zachodzić procesy w złożu. Rzeczywisty czas trwania procesów w złożu węglowym wynosił 9 dni. Próbkę do analizy fizykochemicznej pobierano codziennie po 5 godzinach trwania procesu. Średni czas filtracji do uzyskania 95% stężenia początkowego 2,4-D w wycieku wynosił 35 h. Badania przebiegały równolegle w trzech układach:

- kolumna z węglem aktywnym/biozłożem do badania roztworu niemodyfikowanego,
- kolumna z węglem aktywnym/biozłożem do badania roztworu poddanego sonifikacji (1 minuta),
- kolumna z węglem aktywnym/biozłożem do badania roztworu poddanego sonifikacji (5 minut).

Do opisu rysunków użyto skrótów oznaczających odpowiednio powyższe układy, tj.: WA; WA+BIO; WA+OS; WA+BIO/OS + 1'5' UD.

Przygotowanie biologicznych złożów węglowych

W celu symulacji naturalnych warunków panujących w stacji uzdatniania wody, związanych z zasiedlaniem złoża węglowego mikroflorą pochodzącą z przepływającej wody, biofilm na powierzchni WA wytworzono w sposób sztuczny. W tym celu wykorzystano dwa rodzaje mikroflory: biocenozę osadu czynnego (OS) oraz komercyjny biopreparat Biozym (BIO). Osadem czynnym lub przygotowanym biopreparatem w ilości ok. 200 cm³ zalewano WA (ok. 200 g) i pozostawiano na okres minimum czterech tygodni. Tak przygotowane WA były codziennie mieszane w celu napowietrzania i dodatkowo także uzupełniane wodą. W trzecim i czwartym tygodniu dodawano niewielkie ilości (ok. 3÷10 cm³) roztworu substancji humusowych w celu dostarczenia źródła węgla.

Substrat badań

Testowany herbicyd to kwas 2,4 dichlorofenoksyoctowy (2,4-D). Do badań użyto komercyjnego preparatu o nazwie Aminopielik D 450SL. Związek ten występuje w postaci soli dimetyloaminowej o zawartości 417,5 g w 1 dm³ preparatu. W składzie preparatu jest także inna sól dimetyloaminowa - dikamba, o zawartości 32,5 g w 1 dm³, jednak w ocenie skuteczności badanych procesów oznaczano tylko związek 2,4-D. Do badań przygotowywano roztwór z 1 cm³ preparatu Aminopielik D na 1 dm³ wody. Oznaczone chromatograficznie stężenie początkowe 2,4-D w badanych roztworach wynosiło 22÷24 mg/dm³.

Sonifikacja

W celu sonifikacji badanych roztworów wykorzystano dezintegrator ultradźwiękowy VCX 750 Sonics&Materials (20 kHz, 750 W) z sonotrodą o średnicy 16 mm (amplituda drgań 100%, tj. około 114 μm). Ultradźwięki (UD) stosowano w układzie porcjowym, tzn. jednorazowo nadźwiękawiano w czasie 1 lub 5 minut próbki roztworu o objętości 250 cm³. Cała objętość poddanego działaniu pola UD roztworu była zatem wprowadzana na złoże po pewnym czasie, co ograniczało toksyczne działania wolnych rodników wobec mikroorganizmów zasiedlających złoże węglowe.

Czas nadźwiękawiania wytypowano na podstawie przeprowadzonych badań wstępnych [12]. Stwierdzono, że wydłużenie czasu nadźwiękawiania nie skutkowało znaczącą poprawą skuteczności procesu, a dodatkowo wiązało się to z koniecznością wprowadzenia większej ilości energii. Przykładowo przy 1-minutowym nadźwiękawianiu wartość ta wynosiła około 5000 J, a przy 5-minutowym 26 000 J. Badania nad wyborem amplitudy potwierdzały zasadniczo korzystniejsze efekty procesu uzyskane przy wartości maksymalnej, tj. 114 μm.

Oznaczenia fizykochemiczne roztworu

- absorbancja UV₂₈₄ - spektrofotometr Thermo Electron Corporation Helios α SpectroLab [13],
- oznaczanie stężenia 2,4-D przy wykorzystaniu technik wysokosprawnej chromatografii cieczowej (C_{HPLC}) na urządzeniu Thermo Scientific „SpectraSYSTEM”. Zastosowany układ składał się z pompy P5000, autosamplera AS3500 oraz detektorów UV-VIS UV2000 i fluorescyjnego FLD FL3000. Próbkę odcieku po sorpcji zostały oczyszczone na nylonowych filtrach membranowych o średnicy porów 0,45 μm. Rozdział oznaczanych substancji wykonano w układzie faz odwróconych na kolumnie Restek Pinnacle® II PAH 150 mm wypełnionej modyfikowaną formą żelę krzemionkowego C18. Elucja prowadzona była techniką gradientową z wykorzystaniem trzech rozpuszczalników o różnych stopniach polarności (woda, metanol i acetonitryl). Detekcję danych przeprowadzono za pomocą podwójnego systemu detekcji UV-FLD (długość fali UV = 225 nm). Jako wzorzec zewnętrzny stosowano kwas 2,4-dichlorofenoksyoctowy (Restek 610 PAHs calibration).

Dla układów z biożelozem dodatkowo wykonywano:

- oznaczenie tlenu rozpuszczonego - metodą elektrochemiczną wg PN-EN 25814,
- analizę mikrobiologiczną - posiew ilościowy na agarze odżywczym wg PN-EN ISO 6222:2004.

Próbki pobierano pierwszego dnia oraz po tygodniu prowadzenia procesu sorpcji z wycieku z kolumny oraz z jego górnej warstwy (krótszy czas pracy złoże nie wpływał w znaczący sposób na ilość mikroorganizmów). Z zebranego wycieku przygotowywano serię rozcieńczeń dziesiętnych w jałowej soli fizjologicznej, a następnie posiewano po 1 cm³ na stałe podłoże metodą płytek tartych. Płytki inkubowano przez 72 h w 22°C. Wyrosłe kolonie liczono, a wyniki z kolejnych rozcieńczeń przeliczano, sumowano i obliczano wartość średnią. Wyniki przedstawiono jako liczbę jednostek tworzących kolonie (jtk) w 1 cm³.

Ocena skuteczności procesu

Do oceny skuteczności procesu sorpcji w badanych układach posłużono się zależnością C/C_0 , gdzie stężenie pestycydu to oznaczenie C_{HPLC} .

Analiza zawartości kwasu 2,4-dichlorofenoksyoctowego przy wykorzystaniu spektrofotometru jest mniej dokładna i rzadziej stosowana. Mając na uwadze krótki czas analizy próbek, jest jednak metodą wygodną. Z tego względu zdecydowano się również w ten sposób oznaczać zawartość badanego związku. W końcowej analizie porównano wyniki badań uzyskane metodami UV i HPLC, a w ocenie skuteczności procesu badanych układów posłużono się zależnościami uzyskanymi z zawartości 2,4-D oznaczonymi metodą HPLC.

Ponadto na podstawie przeprowadzonych oznaczeń fizykochemicznych obliczono poniższe parametry:

- ChZT metodą nadmanganianową,
- wskaźnik EMS (stosunek ubytku ChZT do ubytku tlenu rozpuszczonego):

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

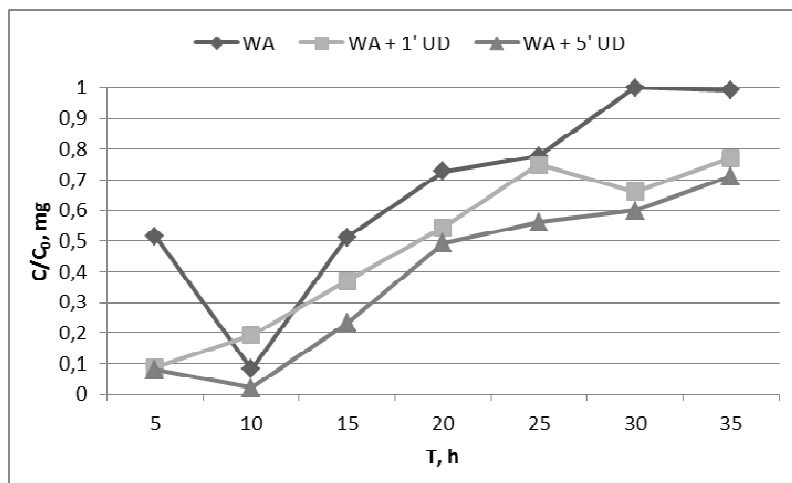
$s = 1$ - zachodzi równowaga procesów sorpcji i biodegradacji,

$s < 1$ - dominuje biodegradacja, $s > 1$ - dominuje sorpcja,

$s = 0$ ($\Delta\text{ChZT} = 0$ i $\Delta\text{O}_2 = 0$ - żaden z procesów nie zachodzi, $\Delta\text{ChZT} > 0$ i $\Delta\text{O}_2 = 0$ - zachodzi tylko sorpcja).

2. Wyniki badań

Badania nad skutecznością sonosorpcji kwasu 2,4-D dowodzą, że pole ultradźwiękowe wpływa korzystnie na przebieg procesu. Jak przedstawia rysunek 3, ultradźwięki poprawiły skuteczność sorpcji. Stężenie 2,4-D w wycieku po tym samym czasie prowadzenia procesu jest niższe w układach modyfikowanych ultradźwiękami.



Rys. 3. Stopień usunięcia 2,4-D na węglu aktywnym podstawowym i w układzie modyfikowanym ultradźwiękami

Fig. 3. Degree of removal of 2,4-D on basic activated carbon and in ultrasound modified system

Odnotowane wartości dla czasu nadźwiękawiania 1- i 5-minutowego są zbliżone, jednak wyższa skuteczność była dla czasu 5 minut. Najlepszy rezultat otrzymano po 5 i 10 godzinach prowadzenia przepływu roztworu przez kolumnę. Po 5 godzinach stopień usunięcia 2,4-D wynosił około 90% dla układów modyfikowanych ultradźwiękami w porównaniu do około 53% dla układu podstawowego. Po 10-godzinnej filtracji przez złożo węglowe efekt ten to około 90% dla układu podstawowego oraz około 80 i 100% dla układu modyfikowanego polem ultradźwiękowym (odpowiednio dla czasu sonifikacji 1 i 5 minut). Wzrost skuteczności procesu sorpcji po ultradźwiękowej modyfikacji roztworu, notowany po dłuższym czasie filtracji (w przedziale czasowym od 10 do 35 h), wyniósł od 20 do 40%.

Korzystny wpływ sonifikacji na przebieg procesu sorpcji może być wynikiem dezintegracji cząsteczek, prowadzącej do powstawania molekuł o mniejszej masie, co czyni je potencjalnie lepiej adsorbowanymi wewnątrz porów węgla. Również to efekt działania utleniającego badanego związku poprzez powstałe w procesie kawitacji wolne rodniki, ozon czy nadtlenek wodoru. Jak podaje się w [1], po zastosowaniu ozonu w celu utlenienia pestycydów większość związków ulega całkowitemu rozkładowi. Wszystkie znane metody utleniania są skutecznym sposobem rozkładu pestycydów, z tym że bardziej podatne na ten proces są związki fosforoorganiczne niż chloroorganiczne [14]. W badaniach przedstawionych w pracy [15] z wysoką skutecznością (około 96%) wykorzystano reakcję Fentona do rozkładu różnych pestycydów (substancje aktywne: glifosat, chlorotalonil, mancozeb). Skuteczność procesu dla pojedynczych związków była znacząco wyższa niż dla ich mieszaniny. Jako alternatywne źródło H_2O_2 wykorzystano MgO_2 .

W badaniach sorpcji pestycydów opisanych w pracy [1] uzyskano skuteczność usuwania metoksychloru i lindanu na granulowanym WA wynoszącą 84%

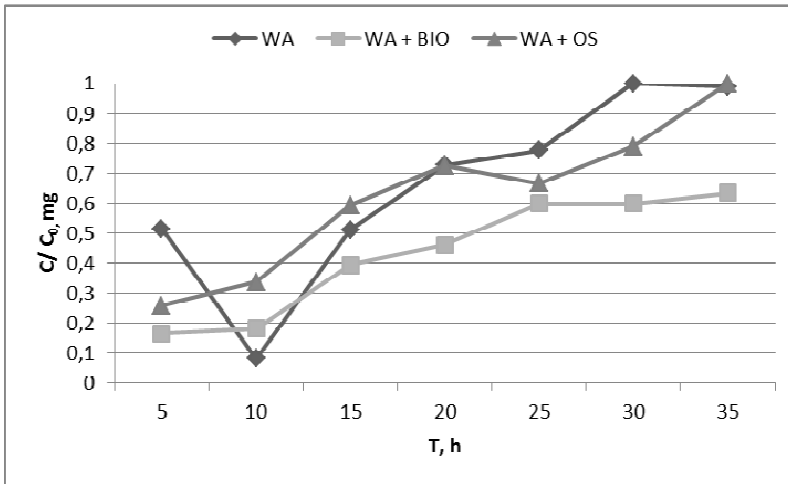
(prędkość ok. 8 m/h), natomiast inne związki, jak: malation, etion, trition, nie były sorbowane. Wyniki innych badań potwierdzają uzyskanie zmniejszenia zawartości zanieczyszczeń pestycydowych wody rzecznej (Francja) w układzie technologicznym uzdatniania z wykorzystaniem węgla aktywnych [14]. Średnia zawartość pestycydów w wodzie przed procesem wynosiła ok. 4, a po procesie - 0,1 mg/m³. Czas kontaktu wody ze złożem wynosił 10÷14 minut. Wspomaganie procesu sorpcji 2,4-D poprzez chemiczną degradację metodą utleniania odczynnikami Fentona (Fe²⁺ oraz H₂O₂) [14, 16] pozwoliło uzyskać bardzo zadowalające wyniki. Na podstawie analizy zawartości całkowitego węgla organicznego stwierdzono, że już po 20 minutach skuteczność procesu wynosiła 93%.

Efekt wspomaganie procesu sorpcji przy zastosowaniu złożów biologicznych przedstawiono na rysunku 4. Widoczne jest, że procesy sorpcji na podstawowym węglu aktywnym i węgla zaszczerpionym biocenozą osadu czynnego przebiegały na zbliżonym poziomie skuteczności. Natomiast złożo zasiedlone mikroorganizmami biopreparatu widocznie poprawiło sprawność procesu sorpcji. W pierwszej fazie procesu skuteczność biosorpcji względem złoża podstawowego była znacząca i wynosiła odpowiednio ok. 50% dla WA; ok. 75% dla WA z osadem czynnym i ok. 85% dla węgla z biopreparatem - po 5-godzinnej filtracji. Po czasie 35 godzin przepływu uzyskano efekt 100% wysycenia złoża podstawowego i wspomaganego osadem czynnym. Natomiast złożo wspomaganie preparatem biologicznym nadal pracowało, a jego skuteczność po tym samym czasie wynosiła ok. 35%. Niższy efekt usunięcia 2,4-D przy wykorzystaniu mikroorganizmów osadu czynnego może wynikać z przerostu błony biologicznej na powierzchni węgla aktywnego czy blokowania porów i braku możliwości adsorpcji, a w dalszej kolejności biodegradacji. Możliwość blokowania porów wynika także z transformacji pestycydów. Podaje się [17], że w wycieku najpierw pojawiają się metabolity badanego związku, a następnie sam pestycyd i w tym samym czasie sprawność złoża węglowego maleje. Biodegradacja nie zawsze jest skuteczną metodą w usuwaniu pestycydów. Może to także wynikać z braku szlaków metabolicznych mikroorganizmów [1].

Badania z wykorzystaniem osadu czynnego do sorpcji herbicydu 2,4-D (z syntetycznych ścieków) na pylistym WA prowadziła Ignatowicz-Owsieniuk [18]. Stopniowe dawkowanie pestycydu (niezmieniającego parametrów pracy osadu czynnego) do komory osadu czynnego pozwoliło uzyskać bardzo wysoką skuteczność jego rozkładu biologicznego, wynoszącą 85%. Zastosowanie metod biologicznych i sorpcji na WA charakteryzowało się jeszcze wyższą skutecznością. W zależności od zastosowanej dawki węgla uzyskano zróżnicowane efekty. Zastosowanie najniższej dawki WA pozwoliło zmniejszyć stężenie herbicydu o 30% w porównaniu z metodą bez udziału sorpcji. Najlepsze wyniki uzyskano przy dawkowaniu najwyższej dawki węgla do komory. W porównaniu z metodą biologiczną, osiągnięto skuteczność rozkładu herbicydu o 70% wyższą, co dało efekt usunięcia na poziomie 96%.

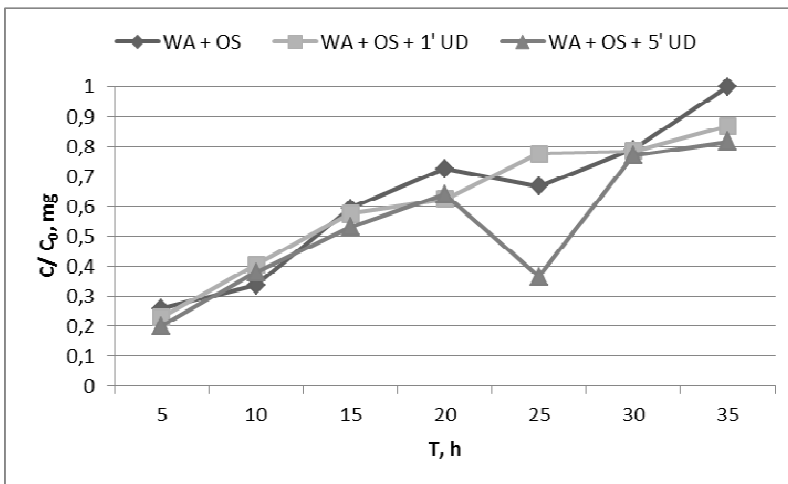
Modyfikacja ultradźwiękowa roztworu podawanego do układu z węglem aktywnym zaszczerpionym osadem czynnym (rys. 5) nie przyniosła oczekiwanych

rezultatów. Wskutek dezintegracji ultradźwiękowej związku nie poprawiły się, jak oczekiwano, efekty biodegradacji. Nie zaobserwowano także znaczących różnic w efektywności procesów niezależnie od czasu sonifikacji roztworu.



Rys. 4. Stopień usunięcia 2,4-D na węglu aktywnym podstawowym i w układzie z biopreparatem i z osadem czynnym

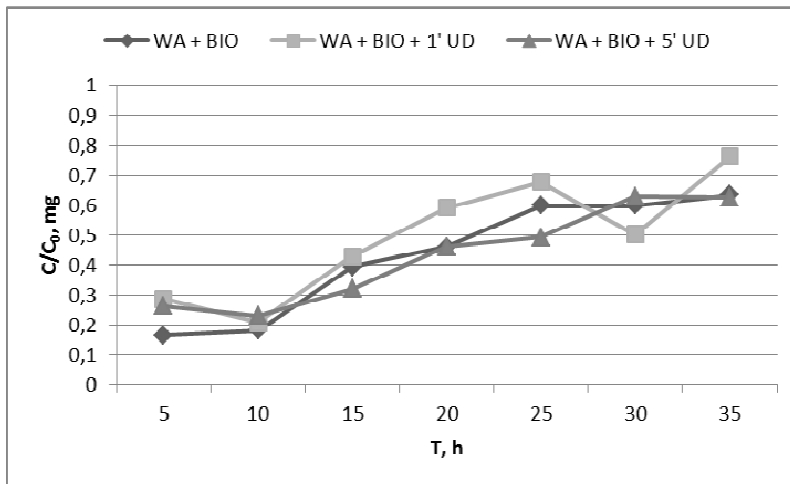
Fig. 4. Degree of removal of 2,4-D on basic activated carbon and in a system with bioprobes and activated sludge



Rys. 5. Stopień usunięcia 2,4-D na węglu aktywnym wspomaganym osadem czynnym i w układzie modyfikowanym ultradźwiękami

Fig. 5. Degree of removal of 2,4-D on activated carbon assisted with activated sludge and in a ultrasound modified system

Zastosowanie ultradźwięków wobec układów wspomaganym działaniem biopreparatów (rys. 6) nie przyniosło korzystnych efektów. Stężenie 2,4-D w układach biologicznych kształtowało się na zbliżonym poziomie do układu podstawowego, a w niektórych przypadkach było wyższe, zwłaszcza po 5-minutowym czasie nadźwiękowania. Wynika z tego, że procesy biologiczne w układach wspomaganym ultradźwiękami charakteryzowały się niższą skutecznością.



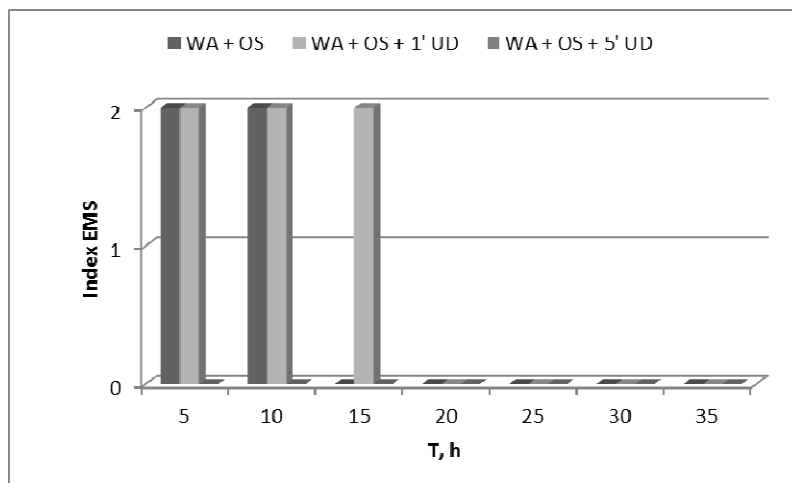
Rys. 6. Stopień usunięcia 2,4-D na węglu aktywnym wspomaganym biopreparatem i w układzie modyfikowanym ultradźwiękami

Fig. 6. Degree of removal of 2,4-D on activated carbon assisted with bioprobes and in a ultrasound modified system

W pracy [19] stwierdzono, że rodzaj mikroorganizmów ma wpływ na usuwanie herbicydu, w tym przypadku MCPA. Dowiedziono także, że flora bakteryjna na filtrze węglowym nie odgrywała istotnej roli w procesie biodegradacji, a jedynie wpływała na wydłużenie czasu pracy złoża.

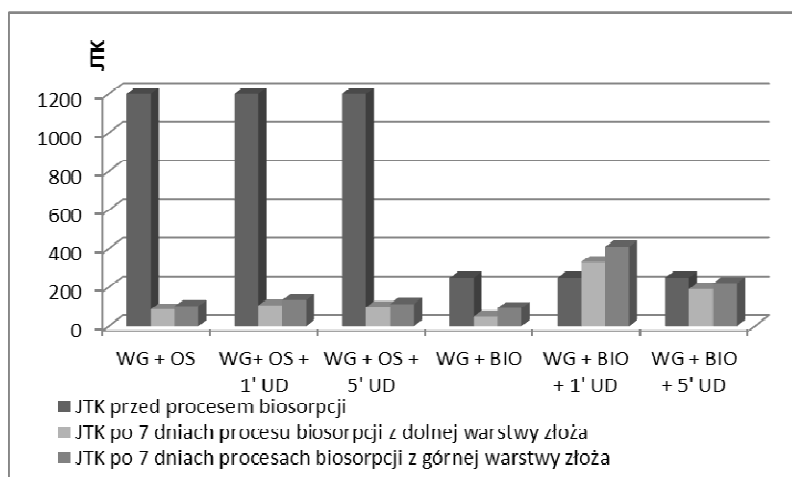
W przypadku złoża wspomaganego osadem czynnym ultradźwiękowa modyfikacja roztworu wpływała niekorzystnie na efektywność pracy złoża biologicznych, jak również w miarę upływu czasu biodegradacja 2,4-D zanikała. Jest to związane ze znacznie malejącą liczebnością mikroorganizmów na złożu wytworzonym z osadu czynnego, co przedstawia rysunek 7. Natomiast ultradźwięki nie miały negatywnego wpływu w przypadku złoża z biopreparatem, w którym po zastosowaniu pola ultradźwiękowego na roztwór liczba bakterii wzrosła (rys. 8).

Analiza wskaźnika EMS (rys. 9) opisującego pracę złoża biologicznego wytworzonego z biopreparatu dowodzi, że ultradźwięki wpływają niekorzystnie na biodegradację poprzez zmniejszenie jej skuteczności. Może to wynikać z toksycznego działania wolnych rodników tworzących się podczas kawitacji [20].



Rys. 7. Wskaźnik EMS podczas biosorpcji na złożu węglowym z osadem czynnym i z roztworem modyfikowanym ultradźwiękami

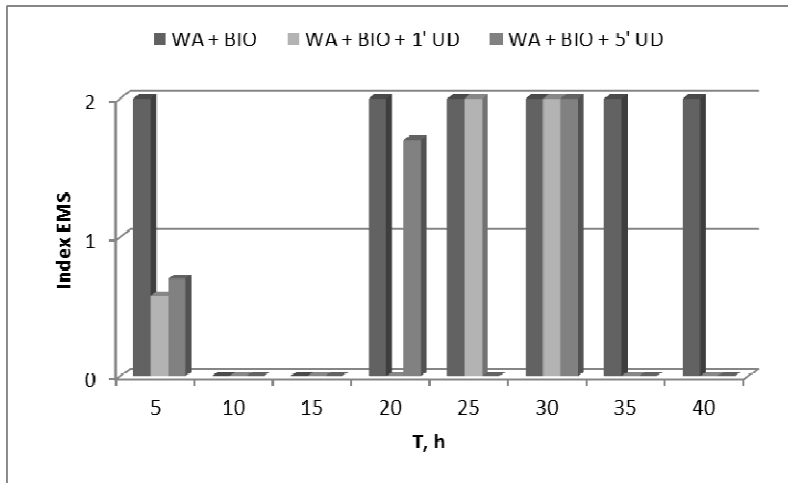
Fig. 7. EMS of the biosorption of the activated carbon bed with a solution of activated sludge and ultrasonic modified solution



Rys. 8. Zmiana liczebności bakterii w procesie biosorpcji i sonobiosorpcji na dwóch poziomach złoża

Fig. 8. Change of number of bacteria during the biosorption and sonobiosorption process on two field levels

Wyniki badań nad podatnością biologicznych filtrów węglowych z wykorzystaniem węgla WG-12 i WD-extra na usuwanie herbicydu Aminopielik D (główny składnik 2,4-D) przedstawiono w pracy [20]. Czas kontaktu roztworu ze złożem wynosił 30 minut. Jak podaje autorka, niezbyt zadowalające rezultaty procesu mogą być wynikiem toksyczności pestycydu względem mikroorganizmów.



Rys. 9. Wskaźnik EMS podczas biosorpcji na złożu węglowym z biopreparatem i z roztworem modyfikowanym ultradźwiękami

Fig. 9. EMS of the biosorption of the activated carbon bed with a solution of bioprobes and ultrasonic modified solution

Węgiel WG-12 był lepszym sorbentem względem badanego związku. Potwierdzono, że na złożach węglowych dominował proces sorpcji, a biodegradacja miała wpływ tylko na regenerację powierzchni złoża.

Podsumowanie i wnioski

Na podstawie analizy wyników określono stopień usunięcia herbicydu 2,4-D w badanych układach, który wynosił:

- a) faza początkowa (po 5 h filtracji)
 - WA; WA+1'UD; WA+5'UD - odpowiednio ok. 50; **90; 90%**,
 - WA; WA+BIO; WA+OS - odpowiednio ok. 50; **85; 75%**,
 - WA+OS; WA+OS+1'UD; WA+OS+5'UD - odpowiednio ok. 75; **80; 80%**,
 - WA+BIO; WA+BIO+1'UD; WA+BIO+5'UD - odpowiednio ok. **85; 70; 75%**,
- b) faza końcowa (po 35 h filtracji)
 - WA; WA+1'UD; WA+5'UD - odpowiednio ok. 0; 35; **40%**,
 - WA; WA+BIO; WA+OS - odpowiednio ok. 0; **35; 0%**,
 - WA+OS; WA+OS+1'UD; WA+OS+5'UD - odpowiednio ok. 0; 15; **20%**,
 - WA+BIO; WA+BIO+1'UD; WA+BIO+5'UD - odpowiednio ok. 35; 25; **40%**.

Analiza wskaźnika EMS dla złoża z osadem czynnym pozwala wnioskować, że procesem dominującym w kolumnie filtracyjnej była sorpcja. W trakcie trwania procesu wskaźnik przyjął także wartości zero, co może sygnalizować, że nie zachodził już żaden z procesów.

Dla złoża z biopreparatem w początkowej fazie filtracji zachodziła głównie biodegradacja, która stopniowo ustąpiła miejsca sorpcji.

Analiza liczebności mikroorganizmów jednoznacznie wskazuje na ich większą liczebność w górnej warstwie złoża (dostęp tlenu), jak również zmniejszenie się liczebności w trakcie trwania procesu. W przypadku złoża biologicznego wspomaganego działaniem biopreparatu zaobserwowano wzrost liczby bakterii po działaniu pola ultradźwiękowego na roztwór poddawany filtracji na tym złożu. Może to wynikać z dekompozycji cząstek kwasu, ich łatwiejszej sorpcji na powierzchni WA i biodegradacji, ale także ze stymulacyjnego działania związków wytworzonych podczas kawitacji na bakterie.

Na podstawie przeprowadzonych badań sformułowano następujące wnioski:

1. Układy modyfikowane ultradźwiękami charakteryzowały się wyższą skutecznością usuwania 2,4-D z roztworu niż układy podstawowe z węglem aktywnym. Wzrost skuteczności procesu sorpcji po ultradźwiękowej modyfikacji roztworu, notowany po dłuższym czasie filtracji (w przedziale czasowym od 10 do 35 h), wyniósł od 20 do 40%.
2. Wyższy stopień usunięcia 2,4-D opisano w przypadku wspomaganego złoża węgla aktywnego biopreparatem niż w przypadku zastosowania osadu czynnego.
3. Analiza wskaźnika EMS pozwala przypuszczać, że w badanych układach na filtrach węglowych miał miejsce głównie proces sorpcji 2,4-D, a biodegradacja zachodziła w niewielkim stopniu, co potwierdza doniesienia literaturowe odnośnie do biodegradacji 2,4-D na WA.
4. Liczebność mikroorganizmów na filtrze węglowym z osadem czynnym znacząco zmalała w ciągu prowadzenia procesu, natomiast modyfikacja ultradźwiękowa roztworu podawanego na złożo z biopreparatem przyczyniła się do wzrostu liczebności mikroorganizmów w trakcie prowadzenia procesu.
5. Niska liczebność drobnoustrojów w złożu wspomaganym działaniem osadu czynnego i wyższa w złożu z biopreparatem (głównie modyfikowanym UD) potwierdzały określony wskaźnikiem EMS brak biodegradacji badanego związku na złożu z osadem czynnym oraz zachodzącą na początku przebiegu procesu biodegradację na złożu z biopreparatem.

Podziękowania

Badania zostały sfinansowane z BS-PB-401/301/12.

Literatura

- [1] Kaleta J., Pestycydy w środowisku wodnym, Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej 2004, 218, 23-37
- [2] Piotrowski J.K., Podstawy toksykologii, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2006.
- [3] Nawrocki J., Uzdatnianie wody. Procesy fizyczne, chemiczne, biologiczne, Wyd. Naukowe PWN, Warszawa 2010.

- [4] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 13 listopada 2015 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, DzU Nr 61, poz. 417.
- [5] Rzepa J., Oznaczanie leków i pestycydów w wodach powierzchniowych, [w:] Postępy chromatografii, pod red. B.K. Głoda, Monografia Nr 111, Wydawnictwo Akademii Podlaskiej, Siedlce 2009, 67-78.
- [6] Ignatowicz K., Struk-Sokołowska J., Sezonowe wahania zanieczyszczeń agrotechnicznych w rzece Narwi ze szczególnym uwzględnieniem herbicydów fenoksyoctowych, Rocznik Ochrony Środowiska 2004, 6(15), 189-204.
- [7] Sadowski J., Kucharski M., Herbicide residues of water in the water-collecting area of Widawa river. Pol. J. Environ. Stud. 2006, 15(5), 441-445.
- [8] Buczyńska A., Szatkowska-Stańczyk I., Identification of health hazards to rural population living near pesticide dump sites in Poland, Int. J. Occup. Med. Environ. Health 2005, 18(4), 331-339.
- [9] Sitarek K., 2,4-D-kwas (2,4-dichlorofenoksy)octowy, Podstawy i Metody Ochrony Środowiska Pracy 2004, 1(39), 65-89.
- [10] Libudzisz Z., Kowal K., Żakowska Z., Mikrobiologia techniczna. Mikroorganizmy w biotechnologii, ochronie środowiska i produkcji żywności, Wyd. Naukowe PWN, Warszawa 2015.
- [11] Olesiak P., Stępiak L., Kusiak M., Sorpcja związków humusowych na filtrach węglowych w warunkach przepływowych, Monografia nr 40, Ochrona i Inżynieria Środowiska Zrównoważony Rozwój, Wydawnictwo AGH, Kraków 2012, 109-120.
- [12] Tae-Young Kim, Seung-Sik Park, Seung-Jai Kim, Sung-Yong Cho, Separation characteristics of some phenoxy herbicides from aqueous solution, Adsorption 2008, 14, 611-619.
- [13] Kaleta J., Utlenianie chemiczne w oczyszczaniu wody, Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej 2008, 254, 5-16.
- [14] Paterlini W.C., Pupo Nogueira R.F., Multivariate analysis of photo-Fenton degradation of the herbicides tebuthiuron, diuron and 2,4-D, Chemosphere 2005, 58, 1107-1116.
- [15] Skoczko I., Rozkład pestycydów metodą Fentona z wykorzystaniem MgO_2 , Rocznik Ochrona Środowiska 2013, 15, 1460-1473.
- [16] Szartak W., Usuwanie niektórych środków ochrony roślin na węglu aktywnym, Ochrona Środowiska 1987, 521/2-3, 103-104.
- [17] Skoczko I., Próby zastosowania węgla pylistego do unieszkodliwiania pestycydów w ściekach, Rocznik Ochrona Środowiska 2009, 11(99), 1307-1315.
- [18] Ignatowicz-Owsieniuk K., Efektywność adsorpcji herbicydów z wody na wybranych węglach aktywnych, VI Ogólnopolska Konferencja Naukowa, 435-445.
- [19] Stępiak L., Zastosowanie pola ultradźwiękowego do wspomaganie procesu koagulacji w uzdatnianiu wody, seria Monografie Nr 112, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2006.
- [20] Ignatowicz-Owsieniuk K., Zastosowanie metod biologiczno-fizycznych do usuwania zanieczyszczeń pestycydowych z wody, Rocznik Ochrona Środowiska 2002, 4(9), 229-240.

Streszczenie

Wśród zanieczyszczeń antropogenicznych dużą grupę związków stanowią pestycydy, głównie herbicydy. Kilkadziesiąt tysięcy preparatów stosowanych w rolnictwie, sadownictwie, leśnictwie czy rybolówstwie jest ogromnym zagrożeniem dla stanu środowiska. Wiele z nich to substancje kancerogenne, mutagenne lub teratogenne, a dodatkowo w dużej mierze odpowiadają za alergię, ale przede wszystkim mają znaczny wpływ na degradację środowiska. Wiele z tych substancji jest związkami trudnodegradowanymi. Stosowane na środowiska glebowe wraz ze splywami wód przedostają się do wód podziemnych i skażają całe środowisko, a także utrudniają uzdatnianie wody. Celem pracy była ocena skuteczności intensyfikacji procesu adsorpcji 2,4-D (kwas 2,4 dichlorofenoksyoctowy) na filtrach węglowych.

wych. Modyfikacja tego układu polegała na działaniu polem ultradźwiękowym na roztwór poddany następnie filtracji. Zasada działania ultradźwięków polega na dezintegracji związków wielkocząsteczkowych oraz ich utlenianiu poprzez wytworzone wysokoreaktywne wolne rodniki. Oczekuje się, że tak zmodyfikowane cząsteczki staną się potencjalnie lepiej adsorbowalne wewnątrz porów adsorbentu, jak również lepiej biodegradowalne. Intensyfikacja procesu adsorpcji pozwoliłaby na uproszczenie ciągu technologicznego, skrócenie czasu uzdatniania wody i zwiększenie wydajności stacji wodociągowej. Wiele doniesień literaturowych dotyczy skuteczności usuwania z wody pestycydów, takich jak związki DDT (od lat nie-wykorzystywany), MCPA. Jednak źródła literaturowe z Polski dowodzą występowania wśród zanieczyszczeń pestycydowych w wodach rzecznych również kwasu 2,4-dichlorofenoksy-octowego. Uznano zatem za uzasadniony wybór tej substancji do badań. Wyniki przeprowadzonych badań potwierdzają uzyskanie zadowalających rezultatów w procesie ultradźwiękowej intensyfikacji procesu sorpcji, a w mniejszym stopniu biodegradacji 2,4-D na złożu węglowym.

Słowa kluczowe: adsorpcja, biodegradacja, 2,4-D, ultradźwięki