



## **Wpływ diazynonu (Basudin 25EC) na proces fermentacji metanowej komunalnych osadów ściekowych**

*Zofia Sadecka, Sylwia Myszograj, Aleksandra Sieciechowicz,  
Ewelina Płuciennik-Koropczuk  
Uniwersytet Zielonogórski*

### **1. Wstęp**

Proces fermentacji metanowej może być hamowany zarówno przez substancje dostarczane z substratem jak i przez produkty powstające w fazach rozkładu.

W grupie substancji hamujących, a w określonych warunkach nawet toksycznych, wymienia się metale ciężkie, związki organiczne jak również azot amonowy, niższe kwasy organiczne, związki azotu czy siarki [8,12,13], a zapomina się o dużej grupie mikrozanieczyszczeń organicznych takich jak: hormony dodawane do pasz, środki dezynfekcyjne czy dezynsekcyjne, środki chemoterapeutyczne, antybiotyki czy chemiczne środki ochrony roślin [4,11,14]. Związki te występując w substratach poddawanych stabilizacji beztlenowej mogą powodować spowolnienie procesu, aż do jego załamania włącznie. W praktyce eksploatacyjnej urządzeń do fermentacji wpływ czynników biotycznych i abiotycznych ocenić można na podstawie zmian parametrów procesu.

Zmiany ilościowe mikroorganizmów oraz niska aktywność enzymatyczna [2,3] powodują spadek wydajności produkcji biogazu w tym metanu, jak również obniżenie efektywności procesu mierzonej ubytkiem zawartości związków organicznych [8].

Miernikiem toksyczności jest obniżenie jednostkowej ilości gazu fermentacyjnego dla określonego stężenia substancji toksycznej w sto-

sunku do próbki kontrolnej [8,12]. Toksyczne działanie mogą wykazywać produkty powstające w wyniku przemian związków organicznych wewnątrz komory fermentacyjnej. Mogą to być: kwasy organiczne (szczególnie propionowy), jako produkty fazy kwaśnej, amoniak, jako produkt mineralizacji organicznych połączeń azotu, siarkowodór, jako produkt redukcji siarczanów, siarczynów i organicznych połączeń siarki oraz metabolity przemian różnych związków w warunkach fermentacji metanowej.

Toksyczne działanie tych związków zależne jest od ich stężenia w reaktorze, a także od wartości pH. Z danych literaturowych wynika, że cała gama różnych związków organicznych, w zależności od stężenia może powodować znaczne hamowanie procesu fermentacji metanowej. Wpływ wybranych związków organicznych na proces fermentacji powodujący 50% obniżenie produkcji biogazu, wykazany przez Malinę i innych autorów [8,12] podano w tabeli 1.

Wśród grupy związków, których oddziaływanie na proces fermentacji jest mało rozpoznane, znajdują się chemiczne środki ochrony roślin – pestycydy, związki niewątpliwie potrzebne, ale obciążające środowisko. Powszechność stosowania, duży obszar potencjalnego oddziaływania sprawia, że rozprzestrzeniły się one do wszystkich elementów środowiska. Informacje dotyczące wpływu poszczególnych pestycydów na przebieg procesu fermentacji metanowej osadów ściekowych są wyjątkowo ograniczone.

W Polsce w latach 70-tych ubiegłego stulecia, pierwsze informacje dotyczące wpływu DDT, symazyny i miedzianu na fermentację metanową osadów ściekowych podawała prof. Zdybiewska [15]. Wykazała między innymi, że DDT w dawce  $>300\text{mg/dm}^3$  wpływa hamująco na przebieg procesu fermentacji.

Wycofanie z produkcji i stosowania szczególnie persystentnych węglowodorów chlorowanych, spowodowało zastąpienie tej grupy związków, związkami fosforoorganicznymi czy też pyretroidami.

**Tabela 1.** Hamujący wpływ wybranych związków organicznych na proces fermentacji [8,12]

**Table 1.** The inhibitory effect of selected organic compounds in the fermentation process [8,12]

Związek	Stężenie powodujące 50% hamowanie procesu fermentacji, mg/dm <sup>3</sup>
Chloroform	15
Hydrazyna	50
Kreolina (mieszanka krezolu, fenoli i żywicy)	1
Dinitrofenol	40
Etylobenzen	340
Długo-łańcuchowe kwasy tłuszczowe	500
Fluorowane węglowodory	1
Formaldehyd	70
Nitrobenzen	10
Virginiamycyna	10
Akrolina	10
Aldehyd octowy	440
Aldehyd mrówkowy	100
Benzen	1970
Etylobenzen	340
Fenol	1300
Anilina	900
Kwas benzoowy	4250
Kwasy tłuszczowe	500–1250
Garbniki / Tanina	700
Lotne terpeny / Pinen	180
Kationowe i anionowe detergenty	20–50
Chlorek acetylocholiny	300
Chlorek laurylocholiny	50

Wyniki badań prowadzonych w Polsce od lat 90-tych, dotyczące wpływu wybranych substancji aktywnych insektycydów oraz ich preparatów handlowych na proces fermentacji zestawiono w tabeli 2.

**Tabela 2.** Wpływ wybranych insektycydów na proces fermentacji metanowej [12,13]

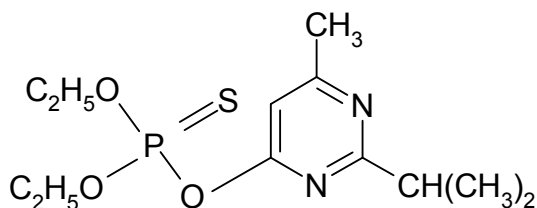
**Table 2.** The impact of selected insecticides on methane fermentation process [12,13]

Grupa	Substancja aktywna	Preparat handlowy	Stężenie toksyczne	
			mg/dm <sup>3</sup>	gsa/gsmo
Węglowodory chlorowane	metoksychlor		100,0	$7,0 \cdot 10^{-3}$
		Metox 30	50,0	$7,7 \cdot 10^{-4}$
Związki fosforoorganiczne	chlorfenwinfos		500,0	$4,4 \cdot 10^{-2}$
		Enolofos 50	100,0	$4,5 \cdot 10^{-3}$
	fenitrotrion		3000,0	0,18
		Owadofos 50	500,0	0,016
	malation		5000,0	0,32
		Sadofos 30	500,0	0,013
Pyretroidy	cypermetryna	Fury 100EC	0,5	$7,4 \cdot 10^{-5}$
		Fastac010 EC	4,0	$5,0 \cdot 10^{-5}$
	deltametryna	Decis 2,5 EC	5,0	$9,0 \cdot 10^{-5}$

W pracy przedstawiono wyniki badań laboratoryjnych dotyczące wpływu diazynonu na przebieg produkcji biogazu w procesie fermentacji metanowej komunalnych osadów ściekowych. Diazynon jest przedstawicielem insektycydów fosforanowych i substancją aktywną preparatu handlowego Basudin 25EC.

## 2. Charakterystyka diazynonu

Diazynon jest jednym z najważniejszych przedstawicieli insektycydów fosforotioanowych [4–7,14]. Związki te, zawierające jeden atom siarki związanej z fosforem, stanowią najliczniejszą grupę wśród insektycydów fosforanowych. Diazynon (tiofosforan O,O-dietylo-O-(2-izopropilo-6-metylopirymidyn-4-ylu) o wzorze chemicznym C<sub>12</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>PS i strukturalnym, przedstawionym na rysunku 1 jest insektycydem o działaniu kontaktowym.



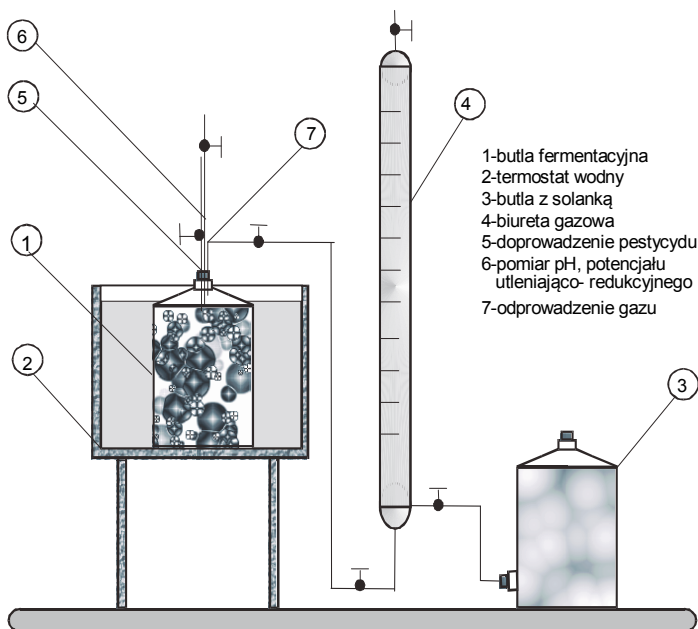
**Rys. 1.** Wzór strukturalny diazynonu

**Fig. 1.** The structural formula of diazinon

Wg Światowej Organizacji Zdrowia (WHO), diazinon jest klasyfikowany do związków umiarkowanie niebezpiecznych (klasa II) [5,7]. Amerykańska Agencja Ochrony Środowiska (US EPA) sklasyfikowała diazinon do "grupy D – nie podlegający klasyfikacji jako rakotwórczy dla człowieka" na podstawie braku dowodów na działanie rakotwórcze dla szczura i myszy [10]. Preparaty na bazie diazynonu stosuje się do zwalczania licznych gatunków szkodników występujących na polach, w szklarniach, w sadach i w uprawach zielarskich, stosowany jest w uprawach ryżu, drzew owocowych, zbóż, tytoniu i ziemniaków [3]. Diazynon odznacza się niekorzystnymi cechami w środowisku wodnym [4,9,11]. Są nimi duża trwałość, toksyczność dla ryb, tendencja do bioakumulacji. Badania [4,6] wykazały, że diazinon hydroлізуje w ziemi, a przy  $\text{pH} > 6$  proces ten zachodzi powoli.

### 3. Opis stosowanej aparatury, metodyka oznaczeń

Fermentację metanową osadów ściekowych z badanym insektycydem prowadzono w skali laboratoryjnej, metodą periodyczną (układ nieprzepływowy). Poglądowy schemat stanowiska badawczego przedstawiono na rysunku 2. Komorami fermentacyjnymi były butle szklane o pojemności  $3 \text{ dm}^3$ , umieszczone w 12 stanowiskowym termostacie wodnym. Butle przyłączone były do wyskalowanych biuret gazowych wypełnionych nasyconym roztworem NaCl, które pełniły rolę mierników gazu fermentacyjnego. Proces fermentacji prowadzono w temperaturze  $35 \pm 2^\circ\text{C}$ . Przebieg procesu obserwowano zgodnie z PN-75/0-04616.07 poprzez codzienną kontrolę objętości wydzielonego biogazu, temperatury i ciśnienia.



**Rys. 2.** Schemat stanowiska badawczego

**Fig. 2.** Scheme of test stand

Substratem do badań były zagęszczony grawitacyjnie osady nadmierne pobierane z oczyszczalni ścieków komunalnych zlokalizowanej na terenie województwa Lubuskiego. Osady te zaszczepiano w proporcji 2,3+ 0,7 osadem przefermentowanym pobranym z WKF. Przed procesem fermentacji osady cedzono przez sito, dobrze wymieszano i jednorodną mieszaninę wprowadzano do butli fermentacyjnych. Mieszanina osadów charakteryzowała się pH w zakresie od 6,9 do 7,1 i mieściła się w granicach wartości optymalnych dla fermentacji metanowej, z zawartością suchej masy od 6 do 8 g/dm<sup>3</sup> (64–68% stanowiła sucha masa organiczna). Próbką kontrolną był zagęszczony osad nadmierny zaszczepiony osadem przefermentowanym.

Badania rozpoznawcze wykazały, że największą produkcję biogazu uzyskiwano w 5 dobie trwania procesu fermentacji i dlatego w tym czasie dodawano do laboratoryjnych komór fermentacyjnych odpowiednie dawki Basudinu. W osadach przed i po fermentacji oznaczano: suchą masę, suchą masę organiczną zgodnie z PN-78/C-04541, kwasy lotne (PN-75/C-04616/04), pH (PN-91/C-04540/05).

Sumy dobowych przyrostów biogazu i wydajności biogazu zawarte w tabeli i na wykresie odniesione są do warunków normalnych tzn.  $p=1013$  hPa i  $T=273$  K.

#### **4. Wyniki badań**

Wpływ Basudinu 25EC na przebieg procesu fermentacji metanowej osadów ściekowych przebadano w zakresie dawek od 0,5 do 30 mg/dm<sup>3</sup>. Wyniki badań dotyczące produkcji biogazu w procesie fermentacji metanowej osadów z zawartością Basudinu przedstawiono w tabeli 3.

Produkcja biogazu obserwowana była we wszystkich próbkach w czasie 27 dobowej fermentacji

Produkcja biogazu dla osadów kontrolnych wynosiła średnio 5608 dm<sup>3</sup>·10<sup>-3</sup>, ze średnią wydajnością na poziomie 522 dm<sup>3</sup>/kg s.m. Przy stężeniach Basudinu 0,5, 1 oraz 2 mg/dm<sup>3</sup> wystąpiły pierwsze objawy hamowania procesu fermentacji.

Całkowita produkcja biogazu obniżyła się w tych przypadkach o ok. 10% w odniesieniu do osadu kontrolnego.

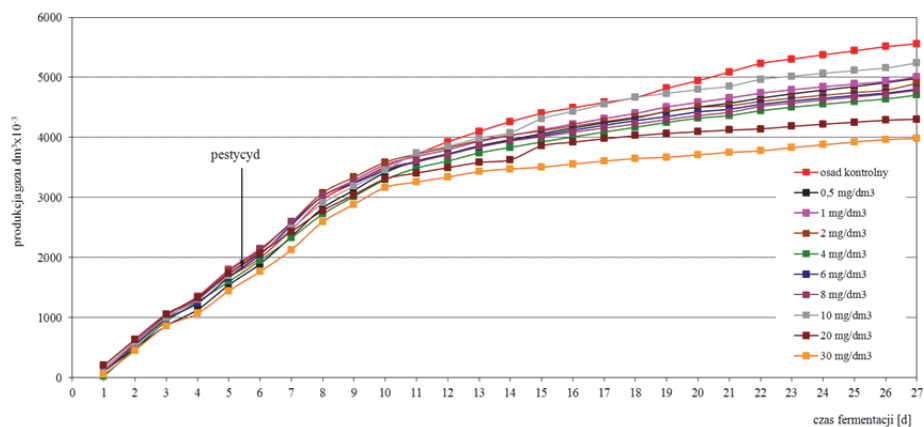
Zwiększenie dawki insektycydu powodowało sukcesywny spadek ilości produkowanego biogazu i tak dla stężeń 4, 6, 8 mg/dm<sup>3</sup> suma dobowych ilości produkowanego biogazu uległa obniżeniu od 13 do 25%. Wydajność biogazu spadła odpowiednio do 283, 266, 187 dm<sup>3</sup>/kg s.m. Dawka Basudinu 10 mg/dm<sup>3</sup> spowodowała 60% obniżenie wydajności produkcji biogazu (z 522 do 211 dm<sup>3</sup>/kg s.m.), przy obniżeniu ilości produkowanego biogazu z 5608 do 4248 dm<sup>3</sup>·10<sup>-3</sup>.

Przy stężeniu 30 mg/dm<sup>3</sup> Basudinu 25EC, nie uzyskano zablokowania przebiegu procesu, a produkcję biogazu obserwowano do końca 22 dobowej fermentacji. Całkowita produkcja biogazu obniżyła się prawie o 70% (w odniesieniu do osadu kontrolnego) przy równoczesnym spadku wydajności do 57 dm<sup>3</sup>/kg s.m. Zmiany produkcji biogazu w zależności od czasu fermentacji i dawki Basudinu przedstawiono na rysunku 3.

**Tabela 3.** Produkcja biogazu ( $\text{dm}^3 \cdot 10^{-3}$ ) podczas fermentacji metanowej osadów ściekowych z zawartością preparatu Basudin 25EC  
**Table 3.** Production of biogas ( $\text{dm}^3 \cdot 10^{-3}$ ) in methane fermentation process of sewage sludge with the content of Basudin 25EC

nr serii	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
zawartość pestycydu $\text{mg}/\text{dm}^3$	osad kontrol- ny	osad kon- trolny	0,5	1	2	4	6	8	10	20	30	
Czas fermentacji, d	Dobowa produkcja biogazu											
1		101	110	101	151	109	18	98	100	160	200	50
2		493	438	392	447	458	470	441	456	422	436	401
3		463	426	370	436	470	448	431	448	412	420	409
4		333	370	268	319	301	324	268	287	315	268	208
5		459	330	413	441	436	340	431	436	390	413	376
6	1	368	322	350	350	359	350	382	382	377	336	322
7	2	409	465	456	418	456	377	488	474	402	358	363
8	3	446	505	474	456	488	395	488	437	428	349	465
9	4	315	276	296	267	258	294	209	236	279	264	290
10	5	303	270	296	261	252	281	219	228	267	264	282
11	6	182	209	191	136	134	191	136	117	282	97	91
12	7	164	205	148	114	109	118	123	111	118	91	82
13	8	182	173	136	136	118	136	127	136	136	86	91
14	9	159	164	120	100	91	91	100	91	91	45	45
15	10	149	136	122	93	70	92	93	74	232	231	28
16	11	112	94	103	97	79	84	86	74	122	63	54
17	12	105	88	97	91	76	81	82	70	118	57	48
18	13	97	82	91	85	73	79	78	66	114	51	42
19	14	146	155	109	109	91	82	68	73	68	38	22
20	15	136	127	73	77	73	68	77	68	64	28	40
21	16	112	144	63	72	27	45	45	54	54	26	42
22	17	133	142	86	80	71	80	80	98	115	20	24
23	18	55	74	70	58	55	58	56	56	53	43	55
24	19	53	70	64	49	47	49	47	51	48	36	47
25	20	53	66	58	45	45	47	45	49	45	33	45
26	21	51	71	65	42	41	42	40	48	44	32	41
27	22	76	47	71	76	114	66	66	66	85	19	19
suma dobowych ilości biogazu liczona od dodania pestycydu, $\text{dm}^3 \times 10^{-3}$	5659 5556 średnia arytm. 5608		5086	5008	4879	4705	4807	4787	4248	4102	3975	
średnia wydajność biogazu, $\text{dm}^3/\text{kg s.m}$	522		454	421	451	283	266	187	211	91	57	





**Rys. 3.** Produkcja biogazu w fermentacji metanowej osadów ściekowych z zawartością Basudinu 25 EC

**Fig. 3.** Production of biogas in methane fermentation process of sewage sludge with the content of Basudinu 25 EC

## 5. Podsumowanie i wnioski

Charakterystycznym wskaźnikiem przebiegu procesu beztlenowej stabilizacji osadów ściekowych są ilość i skład gazu fermentacyjnego odniesione do temperatury i czasu fermentacji. Na podstawie zmian tych parametrów oceniano inhibicyjny wpływ diazynonu zawartego w preparacie technicznym Basudin 25EC. Jako miernik toksyczności przyjęto produkcję biogazu w osadach z różnymi dawkami diazynonu w odniesieniu do osadu kontrolnego. Wyniki badań wykazały że:

- Mikroorganizmy beztlenowe charakteryzują się wrażliwością na preparat użytkowy Basudin 25EC (o zawartości 25% diazynonu).
- Pierwsze objawy hamowania procesu fermentacji wystąpiły przy dawkach preparatu 0,5, 1 i 2 mg/dm<sup>3</sup>. Inhibicję potwierdza spadek produkcji biogazu o ok.10%.
- Nasilenie objawów inhibicji stwierdzono przy dawkach od 4 do 8 mg/dm<sup>3</sup>. Obniżenie produkcji biogazu wahało się w granicach 13,0–25,0%.
- Dawkę Basudinu 10 mg/dm<sup>3</sup> powodującą 32% spadek ilości biogazu oraz 60% obniżenie wydajności produkcji biogazu (z 522 do 211 dm<sup>3</sup>/kg s.m.), należy uznać za toksyczną dla procesu fermentacji metanowej komunalnych osadów ściekowych.

- W osadach, do których zaaplikowano największą dawkę preparatu  $30 \text{ mg/dm}^3$ , wydajność biogazu zmniejszyła się z 522 do  $57,0 \text{ dm}^3/\text{kg s.m.}$

## Literatura

1. **Badawy M., Ghaly M.Y., Gad-Allah T.A.:** *Advanced oxidation processes for the removal of organophosphorus pesticides from wastewater.* Desalination. 194(1), 166 (2006).
2. **Choromański P., Łebkowska M.:** *Badania mikrobiologiczne w procesie fermentacji metanowej.* Gaz, Woda i Technika Sanitarna. 11, 19–23 (2008).
3. **Cycoń M., Wójcik M., Piotrowska-Seget Z.:** *Biodegradation of the organophosphorus insecticide diazinon by Serratia sp. and Pseudomonas sp. and their use in bioremediation of contaminated soil.* Chemosphere. 76(4), 494–501 (2009).
4. **Dehghani M.H., Fadaei A.:** *Sonodegradation of organophosphorus pesticides in water.* Environment Protection Engineering. 39(4), 5–14 (2013).
5. *Diazinon: Revised HED Human Health Risk Assessment for the Reregistration Eligibility Decision (RED); U.S. Environmental Protection Agency, Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances, Office of Pesticide Programs, U.S. Government Printing Office, Washington, 2000.*
6. **Dutta, H. M.; Richmonds, C. R.; Zeno, T.:** *Effects of Diazinon on the Gills of Bluegill Sunfish Lepomis macrochirus.* J. Environ. Pathol. Toxicol. Oncol. 12(4), 219–227 (1993).
7. *Facts Diazinon; U.S. Environmental Protection Agency, Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances, Office of Pesticide Programs.* [http://www.epa.gov/oppsrrd1/REDS/factsheets/diazinon\\_ired\\_fs.htm](http://www.epa.gov/oppsrrd1/REDS/factsheets/diazinon_ired_fs.htm) (accessed Jan 2008), updated May 2004.
8. **Malina Jr. J.F., Pohland F.G.:** *Desing of Anaerobic Processes for the Treatment of Industrial and Municipal Wastes.* Vol. 7. Technomic Publishing AG. Lancaster-Basel. 2–85 (1992).
9. **Phillips P.J., Ator S.W., Nystrom E.A.:** *Temporal changes in surface-water insecticide concentrations after the phaseout of diazinon and chlorpyrifos.* Environ. Sci. Technol. 41(12), 4246–4251 (2007).
10. *Reregistration Eligibility Decision (RED) Diazinon; EPA 738-R-04-006; U.S. Environmental Protection Agency, Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances, Office of Pesticide Programs, U.S. Government Printing Office: Washington 2006.*
11. **Różański L.:** *Przemiany pestycydów w organizmach żywych i środowisku.* PWRiL. Warszawa 1992.

12. **Sadecka Z.:** *Toksyczność w procesie beztlenowej stabilizacji komunalnych osadów ściekowych.* Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN, vol.15, 2013.
13. **Sadecka Z.:** *Insektycydy fosforoorganiczne – przemiany w środowisku i wpływ na procesy oczyszczania ścieków i przeróbkę osadów ściekowych.* Mikrozanieczyszczenia w środowisku człowieka. Częstochowa: Wydaw. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa: Konferencje. 55, 110–120 (2004).
14. **Tomlin C.D.S.:** *The Pesticide Manual: A World Compendium.* 14th ed.; British Crop Protection Council. Hampshire 2006.
15. **Zdybiewska W.:** *Wpływ pestycydów na zanieczyszczenie środowiska wodnego i sposoby ich unieszkodliwiania.* Nowa Technika w Inżynierii Sanitarnej 15. Wodociągi i Kanalizacja. Warszawa 1982.

## **Impact of Diazinon (Basudin 25EC) on the Anaerobic Digestion Process of Municipal Sewage Sludge**

### **Abstract**

The process of methane fermentation is a labile process, sensitive to changes in the environment and susceptible to various substances which may turn out to be toxic for anaerobic biocenosis. The process may be inhibited by both the substances supplied together with the substrate and also the products resulting from the decomposition phases. The group of toxic substances which influences the fermentation process comprises heavy metals, organic compounds, ammonia nitrogen, lower organic acids, nitrogen or sulphur compounds, add to this a large group of organic micropollutants such as hormones added to fodder, disinfectants, insecticides, chemotherapeutics, antibiotics or chemical plant protection products which are all overlooked. These compounds, while occurring in the media subjected to anaerobic stabilisation, may cause a decrease in the speed of the process, possibly also causing its disruption. The inhibitory effect of various chemical compounds on the course of the fermentation process may be evaluated on the basis of the characteristics of the microorganism community, dynamics of changes in its structure and activity of the population. The determination of the activity of enzymes participating in the methane fermentation may be used to evaluate the impact of xenobiotics on the fermentation process and the efficiency of methane production. In the operational practice referring to the fermentation equipment, the impact of biotic and abiotic factors may be evaluated on the basis of changes in the process parameters. The changes in the quantity of microorganisms and the low enzymatic activity cause a decrease in the efficiency of biogas production

including methane, as well as a reduction in the effectiveness of the process measured by the loss of the content of organic compounds.

The paper presents the results of laboratory tests, concerning the effect of diazinon on the course of biogas production in the process of the methane fermentation of municipal sewage sludge. Diazinon is one of the representatives of phosphate insecticides and an active substance of the commercial preparation bearing the name Basudin 25EC. The effect of the preparation on the course of the process of methane fermentation of sewage sludge was studied within a dose range from 0.5 to 30 mg/dm<sup>3</sup>. The characteristic indicators of the course of anaerobic stabilisation of sewage sludge include the quantity and the composition of the fermentation gas in reference to the fermentation temperature and time. Based on the changes of these parameters, the inhibitive effect of diazinon contained in the Basudin 25EC technical preparation was evaluated. The biogas production in sludge with various doses of diazinon was assumed as a measure of toxicity in reference to the control sludge. The results of the studies showed that:

- Anaerobic microorganisms are characterised by sensitivity to the Basudin 25EC utility preparation (with a content of 25% diazinon).
- The first symptoms of the inhibition of the fermentation process occurred at doses of the preparation amounting to 0.5, 1 and 2 mg/dm<sup>3</sup>. The inhibition is confirmed by a decrease in the biogas production of about 10%.
- The intensification of inhibition symptoms was evident at doses ranging from 4 to 8 mg/dm<sup>3</sup>. The reduction in biogas production ranged from 13,0–25,0%.
- In the sludge where the greatest dose of the preparation was applied, that is, 30 mg/dm<sup>3</sup>, the biogas efficiency went down from 522 dm<sup>3</sup>/kg of dry matter to 57.0 dm<sup>3</sup>/kg of dry matter.
- A 10 mg/dm<sup>3</sup> dose of Basudin 25EC, causing a 60% decrease in the efficiency of biogas production (from 522 to 211 dm<sup>3</sup>/kg of dry matter) must be regarded as toxic for the process of methane fermentation of municipal sludge sewage.

**Słowa kluczowe:**

insektycydy, toksyczność, fermentacja metanowa, biogaz

**Keywords:**

insecticides, toxicity, anaerobic digestion process, biogas