

Elżbieta Grabińska-Sota, Joanna Kalka, Ewa Wiśniowska, Beata Ścieranka

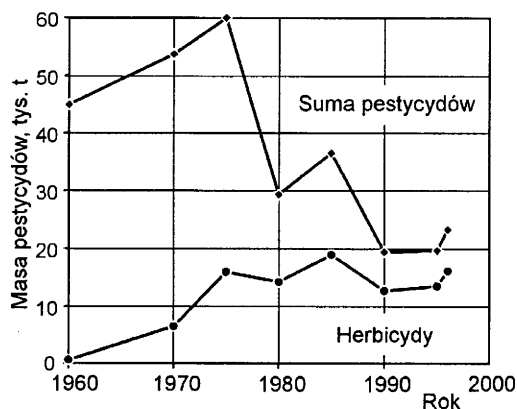
Wpływ wybranych pestycydów na pracę osadu czynnego

Chemiczne środki ochrony roślin obejmują ponad 100 substancji aktywnych, bardzo zróżnicowanych pod względem budowy chemicznej, będących jednymi z najgroźniejszych substancji wprowadzanych do środowiska naturalnego. Należą one na ogół do substancji silnie toksycznych i rozpoznawane są na znacznych obszarach [1–3].

Powszechne stosowanie pestycydów powoduje ich przedostawanie się do wód powierzchniowych, a także – w szczególnych wypadkach – do oczyszczalni ścieków. Do tych dwóch systemów pestycydy mogą przedostawać się zarówno bezpośrednio, np. poprzez celowe lub przypadkowe wprowadzenie do wody, jak też pośrednio, np. na skutek spływów powierzchniowych z pól lub wraz z wodami infiltracyjnymi. Dla systemów tych charakterystyczne jest to, że pestycydy, które w jakikolwiek sposób zostaną do nich wprowadzone, stosunkowo szybko wyrównują swoje stężenia w całej objętości zbiornika. W związku z tym, z wprowadzonym zanieczyszczeniem kontakt mają wszystkie żyjące w tych systemach organizmy. Dodatkowo trzeba podkreślić, że wody powierzchniowe i urządzenia biologicznej części oczyszczalni ścieków zasiedla specyficzna flora i fauna, dostosowana do pochłaniania z wody substancji całą powierzchnią ciała, co sprzyja pobieraniu i kumulacji pestycydów przez żywe organizmy. Możliwe jest również osadzanie się tych związków w osadach dennych zbiorników wodnych i związane z tym zagrożenie przenoszenia ich wraz z osadem na duże odległości, a następnie powolne uwalnianie, powodujące skażenie środowiska w sposób trwały [3–6]. Natomiast kumulacja pestycydów, np. w osadzie czynnym na oczyszczalni ścieków, może spowodować podwyższenie stężeń tych niebezpiecznych związków w urządzeniach technologicznych do poziomu szkodliwego dla posiadającej je biocenozy oraz uniemożliwić wykorzystanie powstającego osadu jako nawozu w rolnictwie.

Duża dostępność promieniowania słonecznego w wierzchnich warstwach zbiorników wodnych i urządzeń technologicznych oczyszczalni ścieków sprzyja parowaniu i rozkładowi fotochemicznemu pestycydów. Ważne dla ich przemian są również specyficzne uwarunkowania, takie jak temperatura, pH i inne czynniki chemiczne, mogące wzmacniać, bądź osłabiać ich działanie [5–6]. Badania nad rozkładem pestycydów w warunkach tlenowych w biologicznych oczyszczalniach są stosunkowo nieliczne i dotyczą głównie ich usuwania ze ścieków [7], słabo poznany jest natomiast wpływ pestycydów na pracę osadu czynnego. Ponadto prace prowadzone nad rozkładem pestycydów w ściekach dotyczą bardzo często jedynie czystych substancji aktywnych, nie zaś preparatów technicznych.

W niniejszej pracy skupiono się głównie na obserwacji zmian właściwości sedymentacyjnych oraz aktywności osadu czynnego pod wpływem badanych pestycydów. Określono również zmiany w składzie jakościowym biocenozy oraz wpływ pestycydów na nityfikację. Przedmiotem badań były dwa preparaty dostępne w handlu, sporządzone na bazie popularnie stosowanych w kraju herbicydów, a mianowicie kwasu dichlorofenoksyoctowego (2,4-D) oraz kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego (MCPA). Powodem wybrania do badań herbicydów był stały wzrost zużycia tej grupy preparatów w polskim rolnictwie (rys. 1).



Rys. 1. Podaż środków ochrony roślin w Polsce w latach 1960–1996 [8,9]

Pochodne kwasów fenoksyoctowych mają budowę i działanie podobne do auksyn (hormonów roślinnych), stymulujących między innymi rozwój tkanek merystematycznych i mogących destabilizować procesy biosyntezy DNA i białek [5,10,11]. Maksymalne wykryte ich stężenia w wodach powierzchniowych wynosiły $0,02 \text{ g/m}^3$ [2]. Brak jest danych odnośnie stężeń tych związków w ściekach dopływających do oczyszczalni, chociaż należy przypuszczać, że będą one wyższe na terenach, na których intensywnie stosowane są tego rodzaju związki chemiczne.

Materiały i metody

Badane preparaty

W badaniach zastosowano dwa techniczne preparaty pestycydowe:

– aminopielik 720: ciecz o gęstości $1,24 \text{ g/dm}^3$, o brunatnym zabarwieniu i zapachu chlorowanych fenoli, w formie preparatu do sporządzania roztworu wodnego; substancję aktywną stanowi sól amonowa kwasu 2,4-D; preparat zawiera $723,5 \text{ g/dm}^3$ kwasów w przeliczeniu na kwas 2,4-D oraz 0,25% chlorofenoli,

– chwastox extra 300 SL: brunatna ciecz o silnym charakterystycznym zapachu w formie preparatu do sporządzania roztworu wodnego; substancję aktywną stanowią sole sodowo-potasowe MCPA.

Dr inż. E. Grabińska-Sota, mgr inż. J. Kalka, mgr inż. B. Ścieranka: Politechnika Śląska, Katedra Biotechnologii Środowiskowej, ul. Akademicka 2, 44-101 Gliwice

Mgr inż. E. Wiśniowska: Politechnika Częstochowska, Instytut Inżynierii Środowiska, ul. H. Dąbrowskiego 69, 42-200 Częstochowa

Aparatura

W badaniach wykorzystano konwencjonalne układy osadu czynnego zalecane w wytycznych OECD do badania biodegradacji substancji chemicznych w warunkach symulujących pracę biologicznej oczyszczalni ścieków (metoda 303 A) [12]. Osad czynny do badań pochodził z oczyszczalni ścieków miejskich w Gliwicach Łabędach. Równolegle pracowały trzy układy, po jednym dla każdego badanego preparatu i jeden układ kontrolny.

Układ kontrolny zasilany był ściekami syntetycznymi, o charakterze ścieków bytowo-gospodarczych, przygotowanymi wg [12]. Dwa układy badawcze zasilane były również tymi ściekami, dodatkowo stopniowo wzbogacanymi preparatami pestycydowymi. We właściwej fazie badań zawartość substancji aktywnej w ściekach wynosiła 40 g/m³. Czas zatrzymania ścieków w komorze napowietrzania wynosił 3,5 h, zaś przeciętne obciążenie osadu ładunkiem BZT₅ wynosiło 0,2 gO₂/gsmo·d.

Oznaczenia analityczne

W celu oceny wpływu pestycydów na usuwanie zanieczyszczeń organicznych ze ścieków wykonano następujące oznaczenia:

♦ w próbkach średniodobowych ścieków surowych i oczyszczonych:

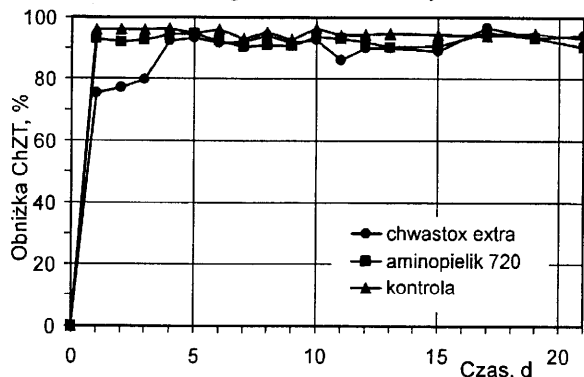
- pH potencjometrycznie,
- ChZT metodą dwuchromianową [13],
- azot ogólny za pomocą urządzenia *Kjeltec System 1026 Distilling Unit*, w którego skład wchodziły aparaty do mineralizacji, destylowania i miareczkowania,
- azotyny metodą kolorymetryczną z α -naftyloaminą [13],
- azotany metodą kolorymetryczną z brucyną [13],
- BZT₅ za pomocą urządzenia *Oxi Top*, na podstawie pomiaru ilości wytworzonego CO₂ po pięciodobowym okresie inkubacji w ciemności, w temperaturze 20 ± 1 °C,

♦ w próbkach osadu czynnego:

- indeks Mohlmana [14],
- toksyczność ostra preparatów na osadzie czynnym (test TTC) [15],
- skład jakościowy biocenozy osadu czynnego (obserwacje mikroskopowe).

Dyskusja wyników

Wpływ badanych pestycydów na usuwanie związków organicznych ze ścieków przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Wpływ pestycydów na usuwanie związków organicznych ze ścieków

Związki organiczne (oznaczane jako ChZT) w początkowym okresie badań były usuwane ze ścieków przez wszystkie układy – zarówno kontrolny, jak i badawcze – w ponad 90%. Po kilku dniach efekt usuwania zanieczyszczeń pogorszył się od kilku do kilkunastu procent, po czym znowu wzrósł. Przypuszczalnie podstawową rolę w usuwaniu preparatów na początku badań odgrywała sorpcja zanieczyszczeń na kłaczkach osadu czynnego i ścianach komór, a dopiero po kilku dniach rozpoczął się właściwy proces rozkładu pestycydów przez drobnoustroje. Potwierdzają to również wyliczone na podstawie równania Paarsivirta [2] współczynniki biokumulacji badanych preparatów. Równanie to ma postać:

$$\log K_{ow} = 6,5 - 0,89 \left(\log \frac{S}{M} - 0,015M_p \right) \quad (1)$$

gdzie:

K_{ow} – współczynnik biokumulacji

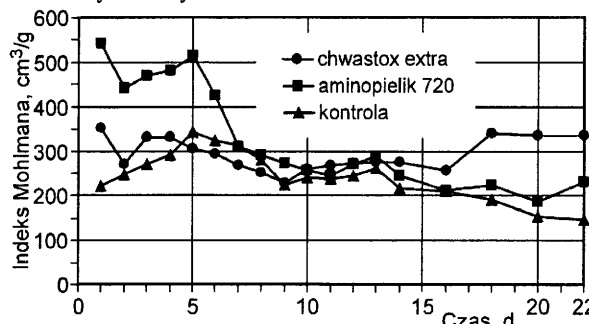
S – rozpuszczalność, g/m³

M – masa cząsteczkowa

M_p – temperatura topnienia, °C

Współczynnik biokumulacji dla substancji osadzających się w środowisku na zawieszinach był większy od 7, zaś dla 2,4-D i MCPA wynosił odpowiednio 7,8 i 7,5.

Pestycydy dodawane do ścieków powodowały pogorszenie właściwości sedymentacyjnych osadu i wzrost wartości indeksu Mohlmana (rys.3). Wyływające z osadnika wtórnego zawiesiny osadu czynnego powodowały wtórne zanieczyszczenie oczyszczonych ścieków.



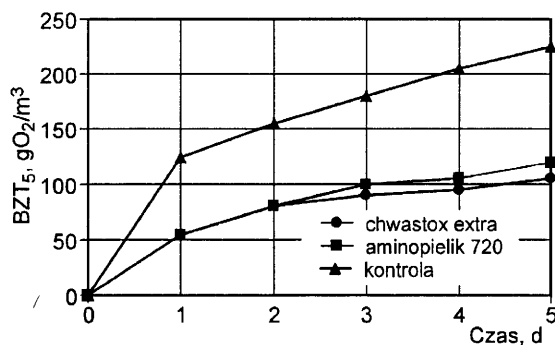
Rys. 3. Zmiany wartości indeksu Mohlmana w komorach napowietrzania

Wyniki oznaczeń organicznych i mineralnych form azotu w ściekach surowych i oczyszczonych przedstawiono w tabeli 1. Żaden z badanych herbicydów nie powodował hamowania procesu nitrifikacji, ponieważ azotany pojawiały się w odpływach z układów badawczych przeciętnie w takich samych ilościach, jak miało to miejsce dla układu kontrolnego. Uzyskane wyniki były zgodne z rezultatami badań przeprowadzonych na czystych substancjach aktywnych 2,4-D i MCPA [16], w których stwierdzono, że nie hamują one procesu utleniania azotu amonowego.

Wyznaczone krzywe BZT₅ dla ścieków z preparatami pestycydowymi i bez przedstawia rysunek 4. Kształt krzywych pozwala na stwierdzenie, że badane preparaty należały do trudno biologicznie rozkładalnych. Również wyznaczone współczynniki BZT₅/ChZT, wynoszące 0,4 dla chwastoxu extra i 0,46 dla aminopielika 720, świadczyły o niskiej podatności badanych preparatów na biologiczny rozkład. Dane te w zestawieniu z wysokim stopniem usunięcia ChZT i wartościami współczynników biokumulacji świadczyć mogą o dużym udziale procesów abiotycznych w początkowym okresie degradacji pochodnych kwasów fenoksyoctowych i stopniowym przechodzeniu do biodegradacji dopiero w późniejszym czasie.

Tabela 1. Zmiany mineralnych i organicznych form azotu podczas biologicznego oczyszczania ścieków

Ścieki	Związek azotu	Przeciętne stężenie gN/m ³
Ścieki surowe		
Bytowo-gospodarcze	Azot ogólny	21,8
	Azotyny	0,00
	Azotany	0,00
Aminopielik 720	Azot ogólny	23,10
	Azotyny	0,00
	Azotany	1,60
Chwastox extra	Azot ogólny	21,2
	Azotyny	0,00
	Azotany	1,30
Ścieki oczyszczone		
Bytowo-gospodarcze	Azot ogólny	1,25
	Azotyny	0,00
	Azotany	9,83
Aminopielik 720	Azot ogólny	2,17
	Azotyny	0,03
	Azotany	9,75
Chwastox extra	Azot ogólny	2,06
	Azotyny	0,00
	Azotany	8,44

Rys. 4. Krzywe BZT₅ dla układów z pestycydami i układu kontrolnego

W przeciwieństwie do środowiska wodnego, w którym rola procesów abiotycznych i biotycznych w rozkładzie pochodnych kwasów fenoksyoctowych nie została jednoznacznie określona, w glebie aktywność mikroorganizmów w rozkładzie

kwasów fenoksyoctowych stwierdzono ponad wszelką wątpliwość. W pracy [17] stwierdzono, że sterylizacja gleby w autoklawie ograniczyła w znacznym stopniu rozkład herbicydów fenoksyoctowych, a w pracy [18] wykazano, że bakterie degradują herbicydy fenoksyoctowe na drodze rozszczepienia orto przy udziale enzymów z grupy dioksygenazy i cykloizomery. Jednocześnie należy zwrócić uwagę, że mikroorganizmy osadu czynnego wykazały dużą odporność na działanie użytych w testach preparatów. Wyniki uzyskane w teście toksyczności preparatów na osadzie czynnym przedstawiono w tabelach 2 i 3.

Tabela 3. Zestawienie wartości IC₅₀, uzyskanych w testach toksyczności preparatów na osadzie czynnym

Preparat	IC ₅₀ , g/m ³	
	test 1	test 2
Aminopielik 720	1266	1021
Chwastox extra	1483	1759

IC₅₀ (Inhibition Concentration) – stężenie substancji toksycznej powodujące 50% zahamowanie aktywności fizjologicznej badanej próbki organizmów

Odporność mikroorganizmów w dużej mierze była związana z ich ogólną kondycją. Trzeba jednak podkreślić, że pojęcie toksyczności lub szkodliwości w stosunku do organizmów osadu czynnego może być zmienne i zależy w dużym stopniu od tego, czy miał on wcześniej styczność z daną substancją [19]. Przymierzalnie wysoka odporność osadu czynnego na badane preparaty – pochodne kwasu fenoksyoctowego – łączyła się z dwoma zjawiskami. Pierwsze z nich to omawiane wyżej zjawisko adsorpcji części zanieczyszczeń na kłaczkach osadu, drugie zaś to podobieństwo tych związków do hormonów roślinnych – auksyn. Auksyny są produktem metabolizmu aminokwasu – tryptofanu – w organizmach ludzkich i zwierzęcych i wraz z moczem dostają się do ścieków [10]. Mikroorganizmy osadu czynnego mając niejako stale styczność z tymi substancjami mogą wykształcić mechanizmy ich rozkładu przydatne także w detoksykacji kwasów fenoksyoctowych.

W końcowym etapie badań przeprowadzono ocenę składu jakościowego biocenozy osadu czynnego zasiedlającej komory badawczej oraz komory kontrolnej. W literaturze znajdują się informacje, że osad czynny stosowany do rozkładu wyższych stężeń preparatów opartych na MCPA przybiera charakter ściśle bakteryjny [7], natomiast obserwowane w niniejszych badaniach biocenozy charakteryzowały się dużą różnorodnością składu, porównywalną z układem kontrolnym.

Tabela 2. Test toksyczności ostrej – oznaczenie hamowania aktywności dehydrogenaz mikroorganizmów osadu czynnego pod wpływem aminopielika 720

Stężenie preparatu %	Stężenie substancji aktywnej g/m ³	Aktywność dehydrogenaz mgTF/gsmo·min		Stopień toksyczności %		Odchylenie standardowe %	
		test 1	test 2	test 1	test 2	test 1	test 2
0,01	72	0,108	0,104	18	20	1,9	2,4
0,02	144	0,099	0,097	25	25	3,2	1,1
0,04	288	0,093	0,092	30	29	0,9	1,2
0,06	432	0,088	0,086	33	33	2,9	2,1
0,08	576	0,087	0,081	34	38	4,7	2,4
0,1	720	0,085	0,075	36	42	0,8	0,2
0,2	1440	0,073	0,067	45	48	4,6	1,2
0,4	2880	0,060	0,053	55	59	3,3	1,5
0,6	4320	0,045	0,045	66	65	4,6	1,1
0,8	5760	0,041	0,043	69	67	1,2	3,3
1	7200	0,038	0,040	71	69	4,5	0,5
5	36000	0,023	0,023	83	82	0,6	10,8
10	72000	0,018	0,014	86	89	6,8	2,1
Próbka kontrolna		0,133	0,129	–	–	–	–

Zaobserwowano obecność skupisk zooglealnych *Zooglea ramigera*, co było bardzo korzystne, gdyż tego typu skupiska charakteryzują się większą powierzchnią aktywności biochemicznej od skupisk *Zooglea uva*, pozwalając na szybsze osiągnięcie stabilizacji w układzie. We wszystkich komorach stwierdzono obecność wrotków z rodzajów *Philodina* i *Rotatoria*, orzęsków z rodzajów *Vorticella* i *Litonotus*. Stwierdzono także obecność organizmów wyżej uorganizowanych, np. skąposzczetów oraz bakterii nitkowatych. Skład jakościowy badanych osadów sugerował ich dobrą pracę. Niemniej jednak kłaczki osadu wykazywały duży stopień perforacji, co mogło być wynikiem przetlenienia albo też obecności ruchliwych zwierząt, w tym skąposzczetów. Obecność bakterii nitkowatych potwierdziła tendencję osadu do pęcznienia.

Wnioski

◆ Badane herbicydy ulegały degradacji w procesach tlenowych prowadzonych przez osad czynny, przy czym w początkowym okresie dominującą rolę odgrywały procesy fizyczne (sorpcja). Nie zaobserwowano hamowania nityfikacji przez badane związki, niemniej jednak pogarszały się właściwości sedymentacyjne osadu.

◆ Badane preparaty pestycydowe były w niewielkim stopniu toksyczne dla mikroorganizmów osadu czynnego, nie powodowały także zubożenia składu jakościowego biocenozy osadu czynnego.

◆ Oceniając możliwy wpływ herbicydów – pochodnych kwasów fenoksyoctowych – na biocenozę osadu czynnego i parametry jego pracy można stwierdzić, że nie powinny one powodować szkód nawet w stężeniach wyższych od tych, w jakich pojawiają się w wodach powierzchniowych.

LITERATURA

1. M. A. KAMRIN: Pesticide Profiles Toxicity, Environmental Impact and Fate. Levis Publishers, New York 1997.
2. ANONIM: Monitoring pestycydów w wodach powierzchniowych. Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa 1993.
3. M. NIKONOW: Pestycydy w świetle toksykologii środowiska. PWRiL, Warszawa 1979.
4. P. REJMER: Podstawy ekotoksykologii. Wydawnictwo Ekoinżynieria, Lublin 1997.
5. L. RÓŻAŃSKI: Przemiany pestycydów w organizmach żywych i środowisku. PWRiL, Warszawa 1992.
6. Z. PRZEŹDZIECKI: Biologiczne skutki chemizacji środowiska. PWN, Warszawa 1984.
7. D. PAWLIKOWSKA: Współczesne chemiczne i biologiczne metody unieszkodliwiania pestycydów w ściekach. Przemysł Chemiczny, 1987, nr 6, ss. 270–275.
8. Rocznik statystyczny 1980. Główny Urząd Statystyczny, Warszawa 1980.
9. Rocznik statystyczny 1997. Główny Urząd Statystyczny, Warszawa 1997.
10. J. DUDA, S. GUMIŃSKI: Fizjologia roślin. PWN, Warszawa 1970.
11. A. FARGAŠOVÁ: Comparative study of plant growth hormone (herbicide) toxicity in various biological subjects. Ecotoxicol. & Environ. Saf., 1994, Vol. 29, pp. 359–364.
12. ANONIM: Wytyczne OECD do badań substancji chemicznych. Przekład oficjalnej wersji wydania w języku angielskim, Instytut Medycyny Pracy i Zdrowia Środowiskowego, Sosnowiec 1997.
13. W. HERMANOWICZ in.: Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków. Arkady, Warszawa 1999.
14. Praca zbiorowa: Ćwiczenia laboratoryjne z technologii oczyszczania ścieków. Skrypt Politechniki Śląskiej nr 1195, Gliwice 1986.
15. K. MIKSCH: Auswahl einer optimalen Methodik für die Aktivitätsbestimmung des Belebtschlammes. Vom Wasser, 1985, No. 64, S. 187–197.
16. S. RYBIŃSKI: Mikrobiologiczny rozkład pestycydów w glebie. Aura, 1992, nr 3.
17. P. KIERNI, D. KAJFMAN: Rozłożenie gierbicydów. Izdatelstwo Mir, Moskwa 1971.
18. W. DUDA: Działanie niektórych herbicydów bipirydylowych i fenoksyoctowych na hemoglobiny kręgowców. W: Ekologia – jej związki z różnymi dziedzinami wiedzy, red. A. Kurnatowska. PWN, Warszawa–Łódź 1997.
19. G. BURACZEWSKI: Biotechnologia osadu czynnego. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1994.

Effect of Some Pesticides on the Activated Sludge Process

The pesticides under study were specific preparations produced on the basis of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid. The objective of the investigations (carried out in a conventional activated sludge system) was to determine the influence of the pesticides on the biodegradation process. Consideration was given to the problem of how their presence in the wastewater affected organic matter removal, nitrification and sludge volume index. The toxicity of

the preparations was examined as well. Biocoenosis quality in the activated sludge system with pesticide degradation was compared with that in the reference system. The study has revealed the following: The presence of pesticides did not affect either organic matter removal or nitrification. There was only a slight deterioration of the sludge volume index, as well as an insignificant toxic effect on the biomass. The two sludge systems did not very much differ in the quality of their biocoenosis.