



Zmiany ilościowe WWA w ściekach oczyszczonych podczas utleniania

Maria Włodarczyk-Makuła
Politechnika Częstochowska

1. Wstęp

Obecność WWA w ściekach potwierdzają doniesienia literaturowe i badania własne. Wykazano, że najbardziej obciążone tymi związkami są ścieki pochodzące z przeróbki paliw (koksownicze, petrochemiczne) [1, 2]. Potwierdzono także, w mniejszych stężeniach, występowanie WWA w ściekach komunalnych i bytowych [3, 4]. Dlatego udział ścieków przemysłowych decyduje o zawartości WWA w ściekach dopływających do oczyszczalni. W niektórych przypadkach do oczyszczalni wprowadzane są także ścieki deszczowe, które również zawierają WWA [5]. W prawnych przepisach dotyczących ścieków odprowadzanych do środowiska podano dopuszczalne wartości dla lotnych węglowodorów aromatycznych BTX, węglowodorów ropopochodnych oraz adsorbowanych związków chloroorganicznych AOX. W odniesieniu do WWA nie wyznaczono wartości dopuszczalnych. Jednak ze względu na wielokrotnie potwierdzone rakotwórcze, mutagenne i teratogenne właściwości należy je zaliczyć do substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, które należy eliminować [6, 7]. Z drugiej strony

wymienia się WWA w przepisach prawnych dotyczących monitoringu wód powierzchniowych [8]. Ze względu na to, że WWA nie są usuwane w procesach oczyszczania ścieków w wystarczającym stopniu, ścieki odprowadzane do odbiorników mogą wносить znaczny ładunek tych zanieczyszczeń [4]. W wodach powierzchniowych są kumulowane w organizmach wodnych i osadach dennych [9, 10]. Mimo tego, że WWA zaliczane są do ksenobiotyków w określonych warunkach środowiska podlegają przemianom biologicznym i fizyczno-chemicznym [11, 12]. Wśród procesów zachodzących bez udziału mikroorganizmów wymienia się takie, w wyniku których ulegają przemieszczeniu do innego środowiska, takie, które prowadzą do destrukcji WWA oraz takie, w wyniku których powstają nowe związki. Ponadto WWA ulegają sorpcji na cząstkach stałych [13]. W przypadku zabsorbowanych WWA, eliminacja tych związków z wody i ścieków polega na usuwaniu zawiesin np. z wykorzystaniem metod membranowych (ultrafiltracja, odwrócona osmoza) [14, 15]. Migracja do innego środowiska następuje podczas ulatniania WWA do atmosfery lub wymywania z materiałów stałych przez opady atmosferyczne [16, 17]. Pochodne WWA powstają w wyniku reakcji z innymi składnikami matrycy (fluorowcowanie, nitrowanie, sulfonowanie, alkilowanie, acylowanie) [18]. Procesy destrukcji WWA skupiają się wokół chemicznego utleniania i fotodegradacji [19, 20]. Proces fotolizy wydaje się być jednym z obiecujących procesów w usuwaniu WWA z wody i ścieków. Efektywność usuwania WWA w tym procesie były przedmiotem badań własnych [21]. Utlenianie chemiczne można prowadzić z wykorzystaniem rodnika hydroksylowego z odczynnika Fentona, ozonu, nadmanganianu czy ditlenku diwodoru. Celem badań opisanych w niniejszym artykule było określenie zmian WWA w ściekach podczas działania silnego utleniacza jakim jest ditlenek diwodoru.

2. Metodyka badań

2.1. Materiał i metody

Badania prowadzono z wykorzystaniem ścieków oczyszczonych pobranych z miejskiej oczyszczalni, do której dopływają ścieki bytowe oraz przemysłowe (30%). RLM dla tej oczyszczalni przekracza 100 000 [6]. Procesy technologiczne stosowane w oczyszczalni opierają się o metodę osadu czynnego z biologicznym usuwaniem azotu i chemicznym

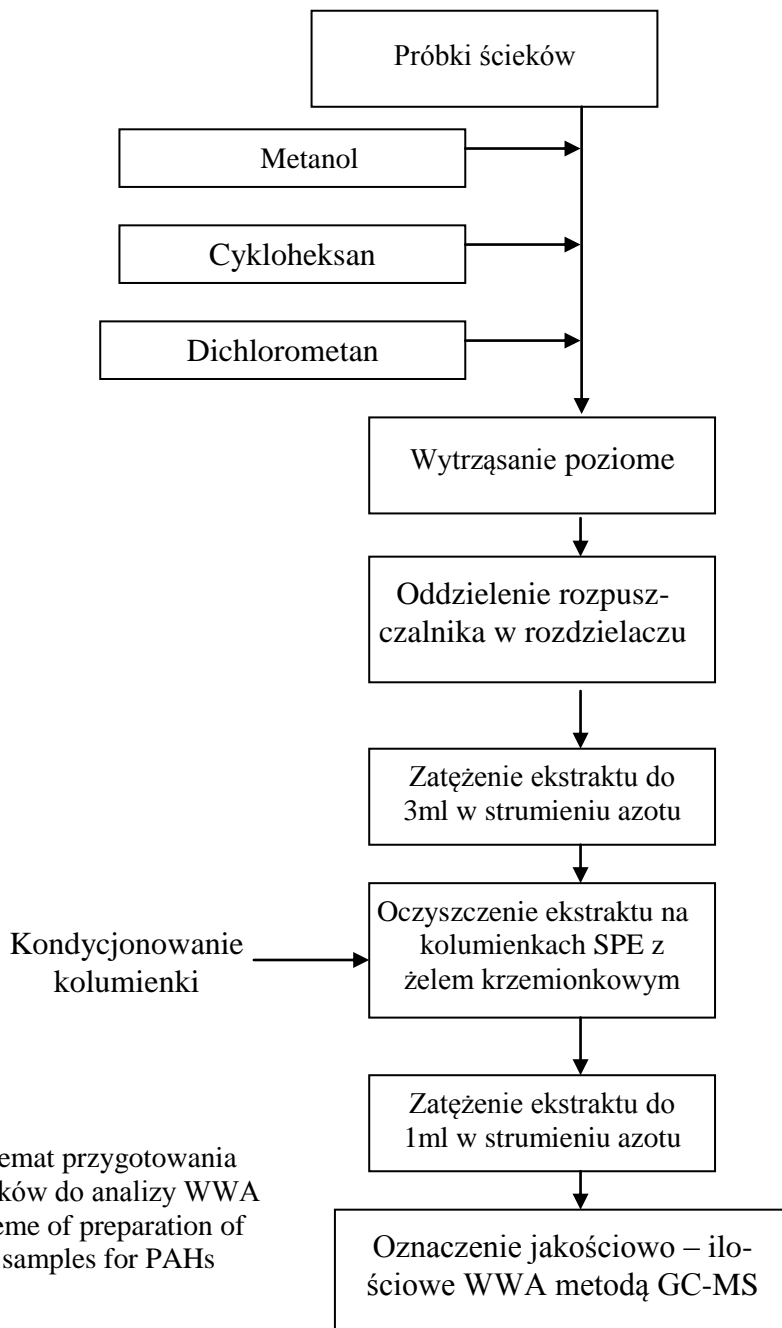
usuwaniem fosforu. Usuwanie azotu przebiega w 8 bioreaktorach z wydzielonymi strefami anoksydacyjnymi i tlenowymi. Chemiczne strącanie fosforu realizowane jest jako proces symultaniczny. Z oczyszczalni pobrano ścieki oczyszczone, które odprowadzane są w praktyce do odbiornika powierzchniowego. Próbkę ścieków pobrano jako chwilową. Ścieki wstępnie scharakteryzowano, wykonując oznaczenia takich wskaźników fizyczno-chemicznych jak: zawartość zawiesin, ChZT, pH oraz azotu ogólnego i fosforu ogólnego. Oznaczenia wykonano zgodnie z procedurą podaną przez Hermanowicza i innych [22]. Oznaczono także zawartość 16 WWA uznając te wartości jako stężenie początkowe. Przebieg przygotowania próbek i oznaczenia WWA przedstawiono w pkt. 2.2.

Ze ścieków pobranych z oczyszczalni do badań technologicznych wydzielono 6 próbek. Do próbek ścieków wprowadzono roztwór ditlenku diwodoru. Stężenie tego utleniacza wynosiło 1 mmol/l. Dawki reagentów wprowadzone do ścieków wynosiły: 20 mg/l (utlenianie I – trzy próbki) oraz 40 mg/l (utlenianie II – trzy próbki). Następnie próbki wymieszano i odstawiono na 1 godz., przechowując próbki w warunkach laboratoryjnych. Po tym czasie oznaczono stężenie WWA w badanych ściekach. Badania prowadzono w trzech powtórzeniach.

Zmiany stężenia WWA określano analizując stężenie tych związków w próbkach przed i po procesie utleniania. Do oceny czy zmiany stężenia WWA były istotne statystycznie wykorzystano test Studenta. Korzystając z tablic przyjęto, krytyczną wartość dla stopni swobody ($n-2$) i poziomu ufności 95% [23]. Dodatkowo w każdym przypadku kontrolowano skuteczność działania utleniacza na mikroflorę zawartą w ściekach, określając liczbę jednostek tworzących kolonie bakterii, poprzez wykonanie każdorazowo posiewu płytkowego. Inkubując próbki w temperaturach 20°C i 37°C nie wyhodowano bakterii [24].

2.2. Metodyka analityczna

Przygotowanie próbek do oznaczania ilościowego WWA polegało na wydzieleniu matrycy organicznej ze ścieków podczas ekstrakcji z zastosowaniem mieszaniny rozpuszczalników organicznych. Na rys. 1 przedstawiono schematycznie przebieg poszczególnych etapów przygotowania próbek do analizy chromatograficznej. Stosowano cykloheksan i dichlorometan oraz metanol [25].



Rys. 1. Schemat przygotowania próbek ścieków do analizy WWA
Fig. 1. Scheme of preparation of wastewater samples for PAHs analysis

Ekstrakty oddzielano od próbek ścieków, następnie oczyszczano na żelu krzemionkowym w warunkach próżniowych. Oczyszczone ekstrakty zatężano do objętości 1 ml w strumieniu azotu. Oznaczenia ilościowe WWA wykonywano metodą kapilarnej chromatografii gazowej, posługując się chromatografem gazowym sprzężonym z detektorem masowym GC-MS (GC8000/MS800 Fisons). Oznaczanie polegało na nastrzyknięciu przygotowanej próbki w ilości 2 μ l na kolumnę typu DB – 5 o długości 30 m, średnicy 0,25 mm, grubości filmu 1 μ m. Gazem nośnym był hel, którego szybkość przepływu wynosiła 0,5 cm³/min. Analiza była prowadzona w temperaturze 280°C. Programy temperaturowe pieca kolumny dobrano analizując mieszaniny wzorcowe, które dla WWA przedstawiały się następująco: 40°C/min, grzanie 5°C/min do 120°C, 280°C (60°C). Oznaczano 16 związków których zawartość w środowisku należy kontrolować według US EPA: Naph, Acyl, Ac, Phen, Ant, Fl, Pir, Flu, BaA, Ch, BkF, BbF, BaP, DahA, Bper, IP. Osiem z wymienionych węglowodorów (począwszy od BaA do IP) traktowano w opisie wyników jako kancerogenne. W celu weryfikacji przyjętego sposobu przygotowania ścieków do oznaczania WWA wyznaczono odzyski standardowej mieszaniny tych związków (tab. 1). Średni odzysk mieszaniny standardowej z pominięciem naftalenu (jako najbardziej lotnego) był wysoki i przekraczał 93%. Odzysk pirenu, dibenzo(ah)-antracenu oraz indeno(123cd)piranu przekraczał 100%. Uzyskane wyniki mieszczą się w zakresie podawanym w literaturze dla ścieków zawierających zawiesinę złożoną głównie z części organicznych (38÷95%) [2, 3].

3. Wyniki badań i dyskusja

Badania wstępne ścieków wykazały, że stężenie zawiesin ogólnych było na poziomie 24 mg/l, natomiast pH wynosiło 7,4. Zawartość zanieczyszczeń organicznych wyrażana wskaźnikiem ChZT wynosiła 48 mg/l. Zawartość pierwiastków biogennych była na poziomie 9 mg/l i 0,9 mg/l odpowiednio dla azotu ogólnego i fosforu ogólnego. Badania wstępne wykazały, że ścieki oczyszczone spełniały warunki określone w prawodawstwie polskim i mogły być odprowadzane do odbiornika powierzchniowego [6].

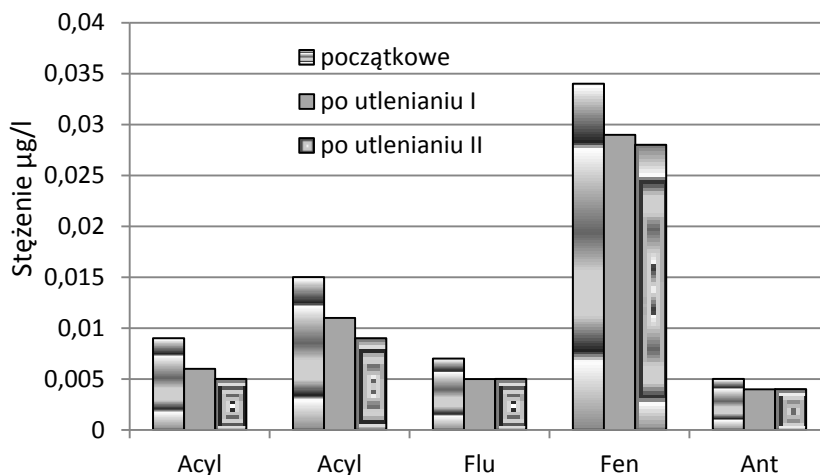
Tabela 1. Charakterystyka WWA, czas retencji, odzyski mieszaniny standardowej ze ścieków i stężenie początkowe WWA w ściekach

Table 1. Characteristics of PAHs, retention time, recoveries of standard mixture of PAHs from wastewater samples and initial concentration of PAHs

WWA	Rozpuszczalność w wodzie w 25°C	Log k_{ow}	Stała Henry'ego	Odzysk	Stężenie początkowe
	$\mu\text{g/l}$				
Naftalen	31700	3,37	43,0	19,8	1,235
Acenaftylen	3930	4,07	n.w	19,1	0,009
Acenaften	3900	4,33	n.w	29,8	0,015
Fluoren	1980	4,18	n.w	67,9	0,007
Fenantren	1290	4,57	3,24	74,5	0,034
Antracen	73	4,54	3,96	87,9	0,005
Fluoranten	260	5,22	1,04	98,1	0,018
Piren	135	5,32	0,92	102,9	0,019
Benzo(a)antracen	14	5,61	0,58	90,4	0,006
Chryzen	2,0	5,63	$1,2\cdot 10^{-2}$	96,8	0,010
Benzo(b)fluoranten	1,2	6,57	n.w	93,6	0,007
Benzo(k)fluoranten	0,55	6,84	n.w	85,4	0,008
Benzo(a)piren	3,8	6,06	$4,6\cdot 10^{-2}$	68,4	0,006
Dibenzo(ah)antracen	0,5	6,86	$1,7\cdot 10^{-2}$	105,2	0,003
Benzo(ghi)perylene	62,0	7,66	n.w	70,2	0,004
Indeno(123cd)piren	0,26	7,23	n.w	107,8	0,005

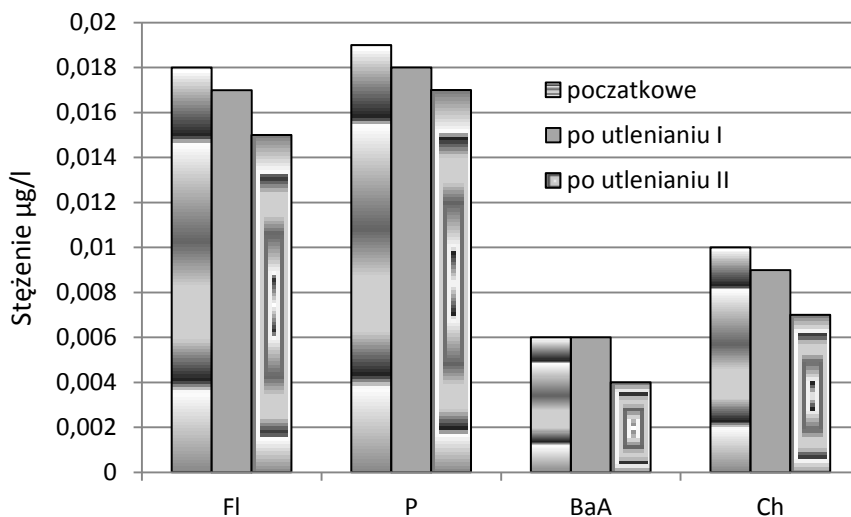
Stężenie sumaryczne 16 WWA w ściekach oczyszczonych wynosiło średnio 1,39 $\mu\text{g/L}$. W tabeli 1 przedstawiono stężenia poszczególnych oznaczanych węglowodorów. W sumarycznej ilości dominował dwupierścieniowy naftalen, który stanowił 89%. Spośród badanych węglowodorów jest najbardziej lotny (ciśnienie par w temperaturze 20°C – 6,54 Pa) o największej rozpuszczalności w wodzie (w temperaturze 25°C – 31,7 mg/l) i największej wartości stałej Henry'ego (43 Pa·m³/mol) (tab. 1). Węglowodory 3-pierścieniowe stanowiły 5% sumarycznej ilości WWA. W najmniejszych stężeniach, nie przekraczających 0,04 $\mu\text{g/l}$, występowały węglowodory takie jak dibenzo(ah)antracen i benzo(ghi)perylene.

Po procesie utleniania stężenia wszystkich węglowodorów w ściekach były mniejsze. Ubytek sumarycznej ilości 16 WWA wynosił 51% i 59% odpowiednio dla wzrastającej dawki utleniacza. Końcowe stężenie sumaryczne badanych węglowodorów było na poziomie 0,7 i 0,6 $\mu\text{g/l}$. Efektywność usuwania poszczególnych związków była zróżnicowana. Dla naftalenu była największa i wynosiła 56% i 64% dla kolejnych dawek utleniacza. Zmiany stężenia 3-pierścieniowych węglowodorów w ściekach poddawanych utlenieniu przedstawiono na rys. 2. Odnotowano 2% i 27% ubytek tych związków w odniesieniu do sumarycznego stężenia. Wielkość dawki utleniacza nie miała wpływu na usuwanie fluorenu i antracenu. Na rys. 3 przedstawiono zmiany stężenia 4-pierścieniowych węglowodorów. Przy mniejszej dawce ditlenku diwodoru stężenie tych związków nie zmniejszyło się statystycznie istotnie i było na poziomie początkowego. Wprowadzenie większej dawki utleniacza pozwoliło na obniżenie stężenia 4-pierścieniowych jedynie o 19%. Stężenie 5-pierścieniowych węglowodorów po procesie utleniania było na poziomie 0,022 i 0,018 $\mu\text{g/l}$ odpowiednio dla utleniania I i II. Zmiany stężenia tych węglowodorów przedstawiono na rys. 4. Po procesie utleniania I zmiany te były nieznaczące (10% mniejsze). Efektywność usuwania 5-pierścieniowych związków w procesie utleniania II wynosiła 25%. Ilość ditlenku diwodoru nie miała wpływu na ubytek benzo(a)pirenu. Najbardziej trwały były węglowodory 6-pierścieniowe, których stężenie nie zmieniało się w procesie utleniania I (rys. 4). Po wprowadzeniu większej dawki utleniacza uzyskano obniżenie stężeń obu tych związków średnio o 25%.



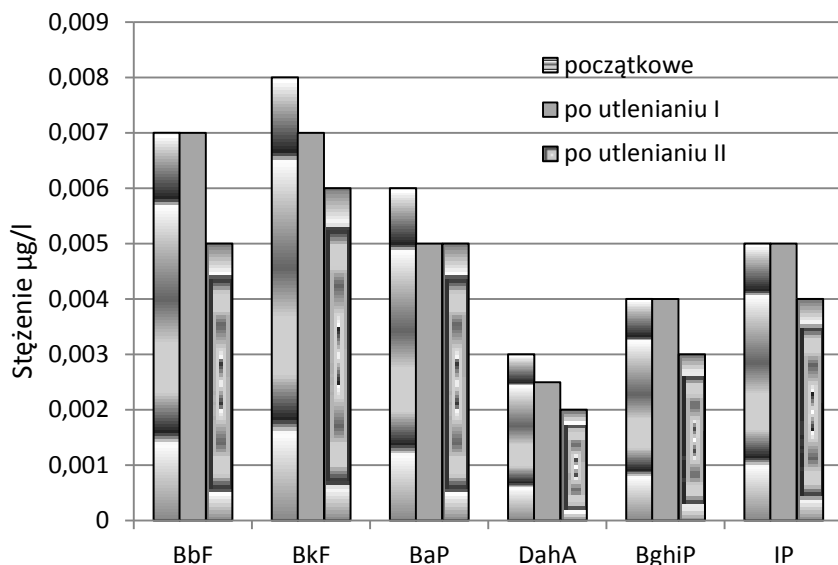
Rys. 2. Zmiany stężenia 3-pierścieniowych WWA w ściekach podczas utleniania

Fig. 2. Changes of 3-rings PAHs concentration in wastewater during oxidation process



Rys. 3. Zmiany stężenia 4-pierścieniowych WWA w ściekach podczas utleniania

Fig. 3. Changes of 4-rings PAHs concentration in wastewater during oxidation process



Rys. 4. Zmiany stężenia 5- i 6-pierścieniowych WWA w ściekach podczas utleniania

Fig. 4. Changes of 5-rings and 6-rings PAHs concentration in wastewater during oxidation process

Ubytki stężeń WWA w ściekach oczyszczonych podczas procesu chemicznego utleniania z wykorzystaniem ditlenku diwodoru pozwoliło na usunięcie tych związków w 59%. Największe straty dotyczyły naftalenu, ancaftyleny i acenaftenu czyli tych związków, które są najbardziej lotne i najłatwiej rozpuszczalne. Stężenia poszczególnych węglowodorów rakotwórczych nie przekraczały 0,007 µg/l. Sumaryczne stężenie ośmiu kancerogenów po procesie utleniania wynosiło 0,045 µg/l i 0,036 µg/l odpowiednio dla utleniania I i II. Zwiększenie dawki utleniacza skutkowało zwiększeniem efektywności usunięcia cięższych węglowodorów o 15÷22%. Nie wpływało natomiast znacząco na zwiększenie usunięcia pozostałych węglowodorów a jedynie o kilka procent.

Porównanie otrzymanych wyników z danymi literaturowymi jest trudne z uwagi na to, że badania prowadzono z wykorzystaniem ścieków niesyntetycznych zawierających pewną ilość zawieszin i innych związków organicznych. W literaturze badania tych procesów skupiają się głównie na fotoutlenianiu pojedynczych węglowodorów uznając je jako wskaźnik

całej grupy policyklicznych węglowodorów. Badania zwykle dotyczą czystych matryc pozbawionych WWA (woda, gleba) [12, 19, 20]. Podaje się, że produktami utleniania w tym także fotoutleniania są diole, chinony i aldehydy. W przypadku BaP zidentyfikowano takie związki pochodne jak benzo(a)piren-1,6-dion oraz benzo(a)piren-3,6-dion [9, 21]. Dlatego w dalszych badaniach zostanie podjęta próba identyfikacji pochodnych procesu utleniania węglowodorów.

*Badania wykonano w ramach realizacji
projektu badawczego 4T09D 040 24 oraz BW-402-201/09/P*

Literatura

1. **Zhao X., Wang Y., Ye Z., Borthwick A.G.L., Ni J.:** *Oil field wastewater treatment in Biological Aerated Filter by immobilized microorganisms.* Process Biochemistry, 41, 2006, 1475÷1483.
2. **Bartulewicz E., Bartulewicz J., Gawłowski J.:** *Oznaczanie WWA w wodzie i ściekach.* Materiały Konferencyjne Problemy analityczne oznaczania substancji rakotwórczych w wodach, PZH, Warszawa 1997, 95÷109
3. **Perez S., Guillamon M., Barcelo D.:** *Quantitative analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludge from wastewater treatment plants.* Journal of Chromatography. 2001, 938, 57÷65.
4. **Włodarczyk-Makula M.:** *The Loads of PAHs in wastewater and sewage sludge of municipal Treatment Plant.* Polycyclic Aromatic Compounds, 2005, 25, 183÷194.
5. **Martinnents K., Kettunen R.H., Rintala J.A.:** *Occurrence and removal of organic pollutants In sewage and landfill leachates.* Sci. Total Environ. 2003, 1-3, 1÷12.
6. Dz. U 137, 984, 2006, Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego
7. Dz. U Nr 27, poz. 169, 2009, Rozporządzenie Ministra Środowiska zmieniające rozporządzenie w sprawie warunków jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego
8. Dz.81. poz. 685, 2009, Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie form i sposobu prowadzenia monitoringu jednolitych części wód powierzchniowych i podziemnych

9. **Traczewska T.:** *Aspekty ekologiczne zanieczyszczenia środowiska wodnego wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi.* Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 2000
10. **Haddox D.C., Cutright T.J.:** *Evaluation of two Bacterial Delivery Systems for in-situ Remediation of PAH Contaminated Sediments.* Soils and Sediments. 2003, 3 (1), 41÷48.
11. **Mulder H., Breure A.M., Rulkens W.H.:** *Prediction of complete bioremediation periods for PAH soil pollutants in different physical states by mechanistic models.* Chemosphere, 43, 2001, 1085÷1094.
12. **Haftka J.J.H., Govers H.A.J., Parsons J.R.:** *Influence of temperature and origin of dissolved organic matter on the partitioning behaviour of polycyclic aromatic hydrocarbons.* Environ. Sci. Pollut. Res., 2010, 17, 1070÷1079.
13. **Yakan S.D., Karacik B., Ceylan D., Dogu S., Okay O.S., Okay O.:** *Sorption kinetics of PAH by using various sorbents.* Proceedings of the 2th International CEMEPE and SECOTOX Conference Mykonos. Greece, 1385÷1390, 2009.
14. **Dudziak M., Luks-Betlej K., Bodzek M.:** *Application of ultrafiltration process for the removal of organic micropollutants from water.* Proceedings of International Conference PERMEA, 2003, Słowacja, wrzesień 7-11
15. **Luks-Betlej K., Dudziak M.:** *Techniki membranowe w procesach uzdatniania wody usuwanie wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych i ftalanów za pomocą nanofiltracji.* Ecohydrology and Hydrobiology, 5, 93÷99, 2005.
16. **Lepri L., Bubba M.D., Masi F., Udisti R., Cini R.:** *Particle size distribution of organic compounds in aqueous aerosols collected from above sewage aeration tanks.* Aerosol Science and Technology, 32, 404÷420. 2000.
17. **Szymański K.:** *Wpływ składowisk odpadów komunalnych na wody podziemne.* Materiały Konferencyjne „Kompostowanie i wartości użytkowe kompostu”, Puławy – Warszawa, 425÷443, 1999.
18. **Kupryszewski G.:** *Wstęp do chemii organicznej.* PWN, Warszawa 1997.
19. **Brown G.S., Barton L.L., Thomson B.M.:** *Permanganate oxidation of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons.* Waste Management. 2003, 23, 737÷740.
20. **Hassen A., Mahrouk M., Ouzari H., Cherif M., Boudabous A., Dame-lincourt J.J.:** *UV disinfection of treated wastewater in a large-scale pilot plant and inactivation of selected bacteria in a laboratory UV device.* Bio-resource Technol. 2000, 74, 141÷150.
21. **Little C., Hepher M.J., El-Sharif M.:** *The sono-degradation of phenanthrene in an aqueous environment.* Ultrasonics, 40, 667÷674. 2002.

22. Dojlido J., Dożańska W., Hermanowicz W., Koziorowski B., Zerbe J.: *Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków*. Arkady, 1999.
23. Zgirski A.; Gondko R.: *Obliczenia biochemiczne*. PWN, Warszawa, 1998.
24. Włodarczyk-Makula M.: *Preparation of wastewater samples for GC analysis of PAHs*. Archives of Environmental Protection, 2008.

Changes of PAHs Content in Wastewater During Oxidation Process

Abstract

The presence of PAHs in wastewater is by literature reports and own investigations. It was proved that their highest content is found in wastewater from the treatment of fuels (coke, petrochemicals) [1, 2]. It was also confirmed in lower concentrations, PAHs are present in municipal sewage [3, 4]. Therefore, the share of industrial wastewater determines the content of PAHs in sewage inflowing to treatment plants. In some cases, the rainwater also inflows to treatment plants, which also contains PAHs [5].

The investigations were carried out using wastewater from a municipal sewage treatment plant. The samples of wastewater were primarily characterized for concentration of selected indicators. Chemical oxidation process using hydrogen peroxide in two doses was carried out. Changes in the concentration of PAHs were determined in wastewater samples before and after adding chemical reagent. A quantitative analysis of PAHs was provided by GC-MS. The extraction of organic matrices from wastewater samples was done by the mixture of the organic solvents used (methanol, cyclohexane and dichloromethane). The extracts were separated from samples, purified on silica gel and concentrated under nitrogen stream. 16 PAHs according to EPA were determined. The limit of detection was in the range from 0.14 to 0.59 $\mu\text{g/L}$. The sum of 16 PAHs in wastewater taken from a municipal sewage treatment plant was 1.39 $\mu\text{g/l}$ in average. After chemical oxidation process decrease in PAHs concentration in the samples was observed. Addition of hydrogen peroxide resulted in a decrease in the concentration of PAHs in wastewater coming from sewage treatment plant up to 51-59%. The efficiency of the removal of hydrocarbons grouped according to a number of rings was different (0%-64%).