

ANNA KLEPACZ-SMÓŁKA  
KATARZYNA PAŹDZIÓR

Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka, Łódź

JADWIGA SÓJKA-LEDAKOWICZ

Instytut Włókiennictwa, Łódź

STANISŁAW LEDAKOWICZ

Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka, Łódź

# Toksyczność koncentratów po nanofiltracji rzeczywistych ścieków włókienniczych przed i po procesie oczyszczania w sekwencyjnym układzie anoksydacyjno/aerobowym

## Wprowadzenie

Problem ścieków włókienniczych jest problemem aktualnym również w Polsce, która będąc członkiem Unii Europejskiej musi poszukiwać nowych technologii ograniczających zużycie wody i energii oraz zmniejszających toksyczność produkowanych ścieków. Jednym z wymogów zrównoważonego rozwoju jest zamykanie obiegów wody w zakładach przemysłowych. Procesy membranowe, takie jak nanofiltracja i odwrócona osmoza, pozwalają na odzysk wody z zachowaniem jej wysokich parametrów, niezbędnych do utrzymania jakości wybarwień [1]. Niemniej jednak, po procesie nanofiltracji pozostaje skoncentrowany roztwór barwników i środków pomocniczych (koncentrat), którego zagospodarowanie dotychczas nie zostało w pełni rozwiązane. Konwencjonalne metody oczyszczania ścieków są nieefektywne w stosunku do barwnych ścieków włókienniczych, które są niezwykle stabilne i nie ulegają biodegradacji w warunkach tlenowych. Barwniki azowe są najczęściej stosowanymi barwnikami w przemyśle barwiarskim i stanowią ok. 60–70% z ponad 800 tysięcy ton rocznej światowej produkcji. W procesie barwienia tracone jest około 15% stosowanych barwników, dlatego też stanowią one główne zanieczyszczenie ścieków włókienniczych. Całkowita biodegradacja barwników azowych wymaga zastosowania dwóch etapów: beztlenowej redukcji wiązań azowych i tlenowego rozkładu powstałych amin aromatycznych.

Zawartość barwników w ściekach jest niewskazana nie tylko ze względów estetycznych, ale również z powodu ich biotoksyczności, możliwej mutagenności i potencjalnej kancerogenności produktów ich rozkładu (amin aromatycznych), który niekontrolowany może nastąpić zarówno w strefach beztlenowych wód, jak i w organizmie człowieka. Duże znaczenie w ocenie wpływu ścieków włókienniczych na ekosystemy mają testy biologiczne wykorzystujące organizmy z różnych poziomów troficznych. Począwszy od rzęsy wodnej, rozwielitek, a skończywszy na kręgowcach takich jak ryby [2] czy gryzonie [3]. Jednakże testy z zastosowaniem mikroorganizmów, np. bakterii ze względu na ich krótki czas generacji mogą być wykorzystywane jako tanie i proste w wykonaniu oraz szybko reagujące na zmiany środowiskowe wywołane toksykantami.

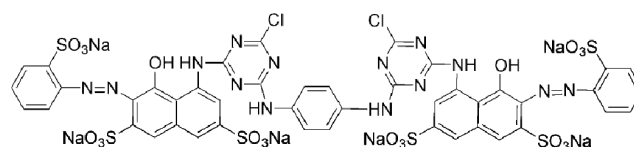
Celem prezentowanej pracy była ocena toksyczności koncentratów po nanofiltracji rzeczywistych ścieków włókienniczych przed i po procesie oczyszczania z zastosowaniem układu bioreaktorów (anoksydacyjny/tlenowy). Zastosowano metodę biologiczną z użyciem bakterii *Pseudomonas putida* jako mikroorganizmu testowego.

## Materiały i metody

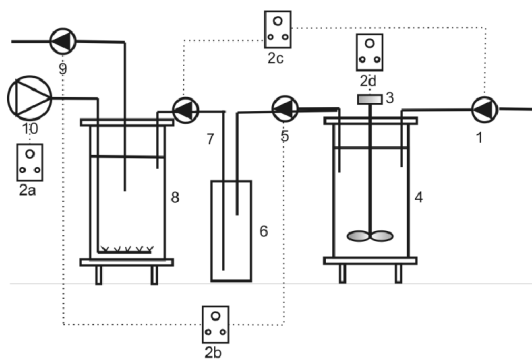
Obiektem badań były rzeczywiste ścieki pochodzące z procesu barwienia barwnikiem azowym *C.I. Reactive Red 120* (Rys. 1), prania i plukania tkaniny z włókien bawełny w barwiarce laboratoryjnej *Pyrotec S (Roaches, UK)*. Ścieki zostały poddane procesowi nanofiltracji z zastosowaniem membrany polimerowej DL (ciśnieniem 1,5 MPa w temperaturze 31–46°C). Uzyskano różne stopnie zateżenia retentatu, począwszy od dwukrotnie do dziesięciokrotnie zateżonego, co oznacza, że od 50 do 90% całkowitej objętości zostało odebrane jako permeat. Badane koncentraty były również mocno obciążone elektrolitami (przewodnictwo zmieniało się od 16 mS·cm<sup>-1</sup> dla koncentratu dwukrotnie zateżonego do 31 mS·cm<sup>-1</sup> dla koncentratu dziesięciokrotnie zateżonego). Ścieki włókiennicze, a tym samym koncentraty nanofiltracyjne, były silnie alkaliczne – pH powyżej 10, w związku z tym stosowano kwas siarkowy jako środek neutralizujący.

Proces biodegradacji prowadzony był w sekwencyjnym układzie dwustopniowym anoksydacyjno-tlenowym o działaniu półciągłym (Rys. 2). Reaktor beztlenowy był zainokulowany osadem z komór fermentacji metanowej, natomiast tlenowy osadem nadmiernym – pochodzącymi z *Grupowej Oczyszczalni Ścieków* w Łodzi.

Adaptację biomasy do koncentratów ponanofiltracyjnych prowadzono poprzez stopniowe zwiększanie udziału dwukrot-



Rys. 1. *Reactive Red 120*



Rys. 2. Schemat stanowiska badawczego – układ dwustopniowy o działaniu półciągłym: 1 – dopływ ścieków; 2 – włącznik czasowy; 3 – mieszadło mechaniczne; 4 – reaktor anoksycyny; 5 – odpływ z reaktora beztlenowego; 6 – zbiornik przejściowy; 7 – dopływ ścieków do reaktora tlenowego; 8 – reaktor tlenowy; 9 – odpływ z reaktora tlenowego; 10 – pompka napowietrzająca

nie zażęzonego koncentratu od 20 do 90%v/v. Następnie biodegradacji poddawano koncentraty o wyższych stopniach zażężenia. Wszystkie dopływy były wzbogacane ściekami syntetycznymi ( $\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ ): glukoza (20), kwas octowy (5), pepton kazeinowy (1,56), suchy bulion (1,05),  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (0,20),  $\text{NaCl}$  (0,07),  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,075 g),  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (0,02),  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (0,20),  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  (0,50) w ilości 10% v/v. Próby z wlotu i wylotu przygotowywano do analiz poprzez wirowanie przy szybkości obrotowej wirówki 13 000 rpm przez 10 min. Analizowano: przewodnictwo (miernik WTW), ChZT (metoda dwuchromiowa firmy *Hach-Lange LCK* nr 514); oznaczanie zawartości kwasu ortanilinowego (wysokosprawna chromatografia cieczowa – HPLC) opisane w publikacji [5]. Absorbancja cieczy była odczytywana przy długości fali 512 nm ( $l_{\text{max}}$  dla *Reactive Red 120*) przy użyciu spektrofotometru *Spectrolab UV-VIS*.

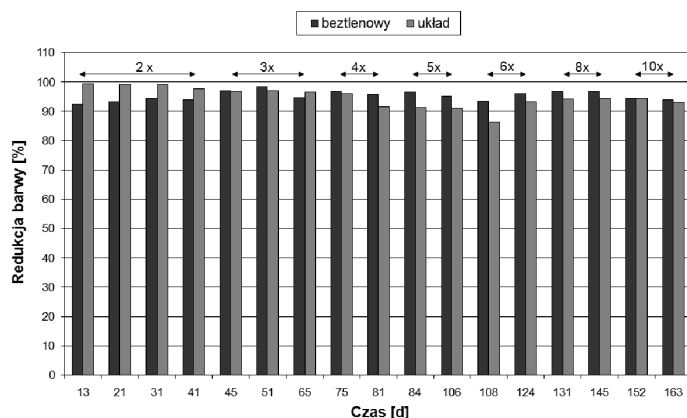
Szczep testowy *Pseudomonas putida*, pochodzący z kolekcji *Katedry Inżynierii Bioprosesowej Politechniki Łódzkiej*, kulturowany w podłożu płynnym (bulion wzbogacony) przez 24 h w temperaturze 37°C w hodowli wstrząsanej, poddawano działaniu koncentratów o różnych stopniach zażężenia i odpowiadających im odpływów z reaktora tlenowego przez 0, 24 i 48 godzin w stosunku 50%v/v. Następnie na podstawie wzrostu drobnoustrojów w próbkach będących kolejnymi rozcieńczeniami prób wyjściowych (rozcieńczenie od 10 do 1000) inkubowanych w temperaturze 37°C, określono inhibujące działanie analizowanych prób [4].

### Wyniki i dyskusja

Zarówno reaktor beztlenowy, jak i cały układ charakteryzowały się wysoką skutecznością procesu odbarwiania. Usunięcie barwy przy długości fali 512 nm było wysokie – w granicach od 93 do 97% w trakcie całego eksperymentu (Rys. 3). Reaktor tlenowy zapewniał usunięcie kwasu ortanilinowego – aminy aromatycznej uwalnianej z cząsteczki barwnika w czasie procesu biologicznej redukcji w warunkach beztlenowych.

Analiza toksyczności wykazała, że żaden z badanych koncentratów przed jak również po biodegradacji nie był toksyczny przy „0” czasie kontaktu. Koncentrat dwukrotnie zażężony nie hamował wzrostu bakterii niezależnie od czasu inkubacji. Można natomiast zaobserwować stopniowy wzrost toksyczności wraz ze wzrostem stopnia zażężenia koncentratu.

Koncentraty o stopniach zażężenia do 6 razy włącznie charakteryzowały się niską inhibicją wzrostu mikroorganizmów – maksymalnie 10%. Dopiero koncentraty 8 i 10-krotnie zażę-



Rys. 3. Dekoloryzacja koncentratów nanofiltracyjnych w zależności od stopnia zażężenia

żone wywoływały znaczącą inhibicję wzrostu badanego organizmu. Zastosowanie dwustopniowego układu bioreaktorów prowadziło do redukcji toksyczności. Dla koncentratów do stopnia zażężenia 8 razy włącznie obserwowano 100% redukcję toksyczności. Jedynie dla stopnia zażężenia koncentratu 10 razy zaobserwowano niewielką – 10% inhibicję wzrostu mikroorganizmów dla ścieków oczyszczonych (Tabl. 3).

Tablica 3

Zmiany toksyczności w zależności od stopnia zażężenia koncentratu

Czas kontaktu [h]	Przeżywalność komórek [%] w zależności od próby					
	kontrola	Stopień zażężenia koncentratu				
		2x	4x	6x	8x	10x
0	100	100	100	100	100	100
24	100	100	100	90	90	50
48	100	100	90	90	70	20
		Odpływ z układu dla poszczególnych stopni zażężenia koncentratu				
0	100	100	100	100	100	100
24	100	100	100	100	100	100
48	100	100	100	100	100	90

### Wnioski

Zastosowanie sekwencyjnego anoksycyńno/tlenowego układu bioreaktorów w procesie oczyszczania koncentratów po nanofiltracji ścieków włókienniczych zawierających barwnik azowy RR120 pozwala nie tylko na usunięcie zabarwienia, czy redukcję powstałych amin aromatycznych, ale również w znacznym stopniu wpływa na zmniejszenie ich toksyczności.

*Praca naukowa finansowana przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach projektu NN208 3008 33.*

### LITERATURA

- R. Żyłła, J. Sójka-Ledakowicz, E. Stelmach, S. Ledakowicz: *Desalination* 198, nr 1-3, 316 (2006).
- K.P. Sharma, S. Sharma, S. Sharma, P.K. Singh, S. Kumar, R. Grover, P.K. Sharma: *Chemosphere* 69, nr 1, 48 (2007).
- V. Suryavathi, S. Sharma, Sh. Sharma, P. Saxenaa, S. Pandey, R. Grover, S. Kumar, K.P. Sharmab: *Reprod. Toxicol.* 19, nr 4, 547 (2005).
- Z. Kańska i wsp.: *Ćwiczenia laboratoryjne z biologii sanitarnej*, Warszawa, OWPW, 1998.
- K. Paździor, J. Sójka-Ledakowicz, A. Klepacz-Smółka, R. Żyłła, S. Ledakowicz, Z. Mrozińska: *Environmental Protection Engineering* (zakceptowane do druku) (2009).