

Ewa FELIS, Adam SOCHACKI, Monika NOWROTEK, Korneliusz MIKSCH

e-mail: ewa.felis@polsl.pl

Katedra Biotechnologii Środowiskowej, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Politechnika Śląska, Gliwice  
Centrum Biotechnologii, Politechnika Śląska, Gliwice

## Rozkład wybranych mikrozanieczyszczeń organicznych za pomocą sztucznych mokradeł

### Wstęp

W ciągu ostatnich dwudziestu pięciu lat nastąpiła intensyfikacja badań nad usuwaniem mikrozanieczyszczeń antropogenicznych ze środowiska wodnego. Wiąże się to przede wszystkim z faktem, że substancje te identyfikowane są niemal w każdym z segmentów tego środowiska [Carranza-Diaz i in., 2014]. Pod względem chemicznym, jest to szeroka i niejednorodna grupa związków organicznych, wśród których można wyróżnić: pozostałości po farmaceutykach i środkach kosmetycznych, biomimetyki hormonalne, inhibitory procesu korozji i inne. Zanieczyszczenia te wiążą wspólna cecha – są to substancje, które wykazują aktywność biologiczną względem organizmów żywych, w tym człowieka. Jako główne źródło przedostawania się tego typu zanieczyszczeń do wody powierzchniowej wymienia się najczęściej oczyszczone ścieki miejskie, a także spływy powierzchniowe z terenów rolniczych i miejskich [Mompelat i in., 2009]. Problem usuwania mikrozanieczyszczeń antropogenicznych ze ścieków miejskich nabiera szczególnego znaczenia w kontekście wykorzystywania wody powierzchniowej do wytwarzania wody pitnej (tzw. zamknięty obieg wodny).

W przypadku konwencjonalnych technologii oczyszczania ścieków, bazujących na procesie osadu czynnego z chemiczną koagulacją, wspomagającą proces usuwania fosforu, mikrozanieczyszczenia antropogeniczne nie są całkowicie usuwane. Wynika to przede wszystkim z faktu, że wyżej wspomniane oczyszczalnie ścieków są projektowane głównie do usuwania ze ścieków związków organicznych podatnych na biodegradację oraz związków biogennych, a mikrozanieczyszczenia antropogeniczne nie kwalifikują się do tej grupy zanieczyszczeń [Oulton i in., 2010].

Wobec powyższego, celowa wydaje się być weryfikacja innych technologii oczyszczania ścieków pod kątem ich przydatności do rozkładu wspomnianych substancji. Jedną z takich technik jest oczyszczanie ścieków miejskich za pomocą sztucznych mokradeł. Wprawdzie mechanizm tego procesu w kontekście oczyszczania ścieków bytowo-gospodarczych został rozpoznany, jednak zostało jeszcze wiele kwestii, które wymagają doprecyzowania. Jednym z takich zagadnień jest określenie efektywności usuwania w nich mikrozanieczyszczeń antropogenicznych, gdyż do chwili obecnej doniesienia literaturowe na ten temat są sporadyczne [Matamoros i in., 2008].

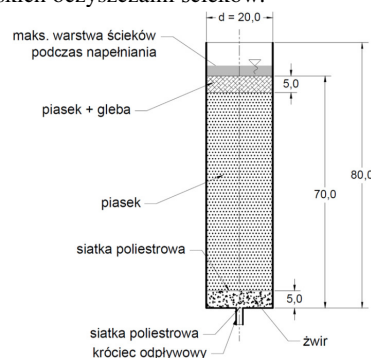
Celem niniejszej pracy jest określenie efektywności usuwania czterech wybranych mikrozanieczyszczeń antropogenicznych ze ścieków za pomocą sztucznych mokradeł, o zstępującym przepływie ścieków. W badaniach wykorzystano dwa farmaceutyki: sulfametoksazol (SMX) i diklofenak (DCF) oraz dwa inhibitory procesu korozji: benzotriazol (BTA) i benzoizazol (BT). Substancje te zostały wytypowane do badań ze względu na ich powszechną obecność w środowisku wodnym. Dodatkowym celem pracy jest określenie wpływu roślin w systemach hydrofitowych na efektywność eliminacji ze ścieków związków organicznych oraz azotu amonowego.

### Badania doświadczalne

#### Aparatura

Badania prowadzone były w skali laboratoryjnej, w reaktorach pracujących w technologii sztucznych mokradeł, wykonanych na potrzeby niniejszego eksperymentu. Reaktor własnej konstrukcji, w postaci kolumny z tworzywa sztucznego, wypełniony został kolejno warstwą żwiru, piasku oraz piasku wymieszanego z glebą ogrodową, zgodnie ze schematem prezentowanym na Rys.1. Badania

prowadzono w kolumnach obsadzonych mozgą trzcinową *Phalaris arundinacea* (odmiana *Picta*) oraz w kolumnach nieobsadzonych roślinnością, celem określenia wpływu roślin na efektywność rozkładu wybranych mikrozanieczyszczeń. Reaktory zasilane były ściekami w trybie pionowym zstępującym, co oznacza, że ścieki surowe (w ilości 1,0 dm<sup>3</sup> na dobę) podawane były do kolumn od góry, a oczyszczone ścieki spływały grawitacyjnie dołem reaktora, przez króciec odpływowy. Przed przystąpieniem do eksperymentu, wszystkie reaktory zaszczerpione zostały mikroflorą bakteryjną pochodzącą z nityfikującego osadu czynnego, pobranego do badań z jednej ze śląskich oczyszczalni ścieków.



Rys. 1. Schemat reaktora wykorzystywanego w badaniach

#### Materiały i metody

Układ zasilano ściekami syntetycznymi, których skład symulował rzeczywiste ścieki bytowo-gospodarcze, zgodnie z zaleceniami literaturowymi [Nopens i in., 2001]. W przygotowywanych ściekach syntetycznych rozpuszczano standardy analityczne badanych substancji, po czym zasilano nimi reaktory badawcze. I tak stężenie leków, tj. SMX i DCF w przygotowanych ściekach wynosiło 5 mg/dm<sup>3</sup> (każdej z substancji), natomiast stężenie inhibitorów korozji, tj. BTA i BT wynosiło 10 mg/dm<sup>3</sup> (każdej z substancji).

Ubytek badanych substancji w eksperymencie kontrolowany był za pomocą wysokosprawnego chromatografu cieczonego, pracującego w trybie faz odwróconych. Fazę mobilną stanowiła mieszanina acetonitrylu i buforu octanowego (pH 5,7), zmieszanego w stosunku objętościowym 40/60 (v/v). Prędkość przepływu fazy mobilnej przez kolumnę chromatograficzną wynosiła 1,0 cm<sup>3</sup>/min. W badaniach wykorzystano kolumnę chromatograficzną *Hypersil<sup>TM</sup> Gold* (Thermo Scientific, Polygen). W podanych warunkach prowadzenia analizy chromatograficznej, granica oznaczalności dla SMX i DCF wynosiła 0,2 mg/dm<sup>3</sup>, natomiast w przypadku BTA i BT wynosiła ona 0,1 mg/dm<sup>3</sup>. Azot amonowy (N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) oraz chemiczne zapotrzebowanie na tlen (ChZT) w ściekach surowych i oczyszczonych oznaczano spektrofotometrycznie, przy wykorzystaniu testów kuwetowych firmy *Merck*. Badania nad eliminacją SMX i DCF prowadzono w trzech powtórzeniach, natomiast badania nad eliminacją BTA i BT prowadzono w dwóch powtórzeniach.

#### Wyniki i dyskusja

Omawiane wyniki badań odnoszą się do pierwszej fazy eksperymentu, tj. do pierwszych 86 dni jego trwania.

#### Usuwanie związków organicznych i N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>

Podczas prowadzenia eksperymentu zaobserwowano, że we wszystkich badanych reaktorach zachodziła znaczna eliminacja za-

nieczyszczeń organicznych, oznaczanych w postaci ChZT. W przypadku badań nad usuwaniem wybranych farmaceutyków za pomocą sztucznych mokradeł, średnie stężenie ChZT w ściekach surowych wynosiło  $840 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ . Podczas całego okresu badawczego zaobserwowano, że średnie usunięcie ChZT w systemach obsadzonych mogą trzcinową wynosiło  $94,0 \pm 1,0\%$ , natomiast w układach nieobsadzonych roślinnością obserwowano usunięcie tego parametru na poziomie  $93,3 \pm 3,9\%$ . Podobna sytuacja miała miejsce w układach, do których wprowadzane były inhibitory korozji, tj. BTA i BT. Średnie stężenie ChZT w ściekach surowych w tych układach badawczych, wynosiło  $800 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ . I tak, bez względu na obecność roślin, eliminacja ChZT zarówno w reaktorach obsadzonych, jak i nieobsadzonych roślinami wahała się w przedziale  $93\div 94\%$ . Oznacza to, że we wszystkich wyżej opisanych układach badawczych, proces eliminowania zanieczyszczeń organicznych, definiowanych jako ChZT, zachodził podobnie, a rośliny nie miały istotnego wpływu na proces eliminowania tego typu zanieczyszczeń.

Nieco inne zjawisko obserwowane było w przypadku eliminacji ze ścieków surowych  $\text{N-NH}_4^+$ . Średnie stężenie azotu amonowego w ściekach surowych wykorzystywanych w eksperymencie związanym z usuwaniem farmaceutyków wynosiło  $23,1 \text{ mg N-NH}_4^+/\text{dm}^3$ , natomiast w przypadku badań nad usuwaniem inhibitorów korozji stężenie to wynosiło  $38,5 \text{ mg N-NH}_4^+/\text{dm}^3$ . W układach zasilanych ściekami zawierającymi farmaceutyki, w kolumnach bez roślinności, średnie usunięcie  $\text{N-NH}_4^+$  wynosiło  $33,9\%$ , natomiast w kolumnach obsadzonych roślinami usunięcie to wynosiło prawie  $57\%$ . Podobną tendencję zaobserwowano w systemach zasilanych ściekami, zawierającymi inhibitory korozji – średnie usunięcie w reaktorach nieobsadzonych roślinami wynosiło  $70,3\%$ , a w układach z roślinnością –  $84,7\%$ . Na podstawie uzyskanych wyników można było zaobserwować, że obecność roślin miała znaczący wpływ na przebieg eliminacji azotu amonowego, zarówno w układach badawczych zasilanych ściekami zawierającymi farmaceutyki, jak i w układach zasilanych ściekami zawierającymi inhibitory korozji. Zjawisko to może być wytłumaczone faktem, że w systemach obsadzonych roślinami, w strefach korzeniowych (tzw. ryzosfera), powstają warunki korzystne do wzrostu mikroorganizmów odpowiedzialnych za obieg azotu w środowisku (np. bakterie nityfikujące w strefach dotlenionych, denityfikujące w strefach anoksydacyjnych oraz bakterie brodawkowe), powodując tym samym eliminację azotu ze ścieków. Należy jednocześnie dodać, że same rośliny przyswajają azot w postaci nieorganicznej, przekształcając go w formy organiczne (aminokwasy i białka roślinne). Zaobserwowano także, że obecność farmaceutyków w ściekach surowych, w porównaniu do ścieków zawierających inhibitory korozji, powodowała zmniejszenie efektywności procesu eliminacji  $\text{N-NH}_4^+$  – można postawić hipotezę, że obecny w ściekach SMX (substancja przeciwbakteryjna) działał bakteriostatycznie na bakterie odpowiedzialne za obieg azotu w układzie badawczym.

### Usuwanie SMX i DCF

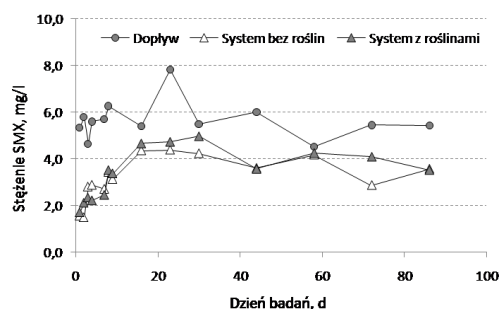
Podczas eksperymentu założono, że średnie stężenie SMX i DCF w ściekach surowych znajdować się będzie na poziomie  $5,0 \text{ mg}/\text{dm}^3$ . Wprawdzie w ściekach miejskich stężenia tych substancji wynoszą zwykle kilka  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ , jednakże stężenie SMX i DCF na poziomie nawet do kilkunastu  $\text{mg}/\text{dm}^3$  może być obserwowane w moczu pacjenta podczas kuracji tymi lekami [Mompelat i in., 2009]. Średnie stężenie SMX w ściekach surowych, w całym okresie badawczym, wynosiło  $5,49 \pm 2,45 \text{ mg}/\text{dm}^3$ . Analizując uzyskane dane związane z usunięciem tej substancji ze ścieków, podczas trwania eksperymentu można wyróżnić dwa etapy – pierwszy z nich miał miejsce między 1 a 16 dniem dozowania, natomiast etap drugi nastąpił po 16 dniu dozowania i trwał do czasu zakończenia tego etapu badań. W pierwszym etapie badań obserwowano stabilizowanie się procesu usuwania SMX ze ścieków – stężenia SMX, jakie były oznaczane w ściekach oczyszczonych w układach obsadzonych mogą trzcinową zmieniły się w zakresie  $1,70 - 3,38 \text{ mg}/\text{dm}^3$ , natomiast w systemach nieobsadzonych zmieniały się w przedziale  $1,56 - 3,43 \text{ mg}/\text{dm}^3$ . Można postawić hipotezę, że obserwowane usunięcia badanej substancji odbywały się głównie na drodze procesów fizyczno-chemicznych,

np. w wyniku sorpcji SMX w glebie lub w innych frakcjach wypełnienia reaktora. Średnie usunięcie SMX w tym okresie, w układach z roślinnością wynosiło prawie  $59\%$ , natomiast w systemach bez roślinności –  $50\%$ . Po 16 dniach eksperymentu aż do końca badań, można było zauważyć, że stężenie SMX w ściekach oczyszczonych w systemie z roślinnością zmieniało się już tylko w przedziale  $3,52\div 4,97 \text{ mg}/\text{dm}^3$ , natomiast w systemach nieobsadzonych zakres stężeń SMX wahał się w przedziale  $2,86\div 4,38 \text{ mg}/\text{dm}^3$ . Odpowiadało to usunięciom na poziomie  $22\%$  (system z roślinami) oraz  $28\%$  (system bez roślin). Obserwowane różnice w usunięciach nie były różnicami istotnymi statystycznie, jednakże można zaobserwować, że nieco bardziej efektywnie proces przebiegał w systemach bez roślin. Potwierdzałoby to teorię o znaczeniu procesów fizyczno-chemicznych w usuwaniu SMX ze ścieków. Na rys.2. przedstawiono zmiany stężenia SMX w ściekach surowych i oczyszczonych, podczas oczyszczania ścieków za pomocą sztucznych mokradeł.

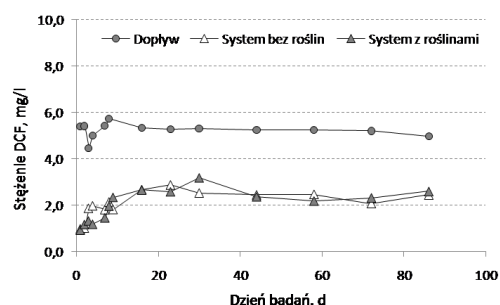
Średnie stężenie DCF w ściekach surowych wynosiło  $5,92 \pm 2,63 \text{ mg}/\text{dm}^3$ . Podobnie jak w przypadku SMX proces usuwania DCF można podzielić na dwa etapy, z tym, że nie były one aż tak ewidentne jak w przypadku rozkładu SMX. Etap pierwszy przypadał na 1÷16 dni trwania eksperymentu i w tym okresie średnie stężenie DCF w ściekach oczyszczonych w kolumnach obsadzonych roślinami wynosiło  $1,32 \pm 0,50 \text{ mg}/\text{dm}^3$ , natomiast w kolumnach bez roślin –  $1,82 \pm 0,46 \text{ mg}/\text{dm}^3$ . Odpowiadało to usunięciom na poziomie  $76\%$  (kolumny z roślinami) oraz  $66\%$  (kolumny bez roślin). Po 16 dniach prowadzenia procesu obserwowano jego stabilizację – bez względu na obecność roślin, średnie stężenie DCF w ściekach oczyszczonych oscylowało wokół wartości  $2,0 \text{ mg}/\text{dm}^3$ , co odpowiadało średniemu usunięciu tej substancji na poziomie  $52\%$ . Porównując uzyskane rezultaty (w okresie stabilnego procesu) można stwierdzić, że DCF był substancją bardziej podatną na eliminację w systemie sztucznych mokradeł w porównaniu z SMX, a na efektywność tego procesu nie miały wpływu obecne w układach rośliny. Na rys. 3 przedstawiono zmiany stężenia DCF w ściekach surowych i oczyszczonych, podczas oczyszczania ścieków za pomocą sztucznych mokradeł.

### Usuwanie BTA i BT

W przypadku badania efektywności usuwania wybranych inhibitorów korozji ze ścieków syntetycznych o właściwościach typowych dla ścieków bytowo-gospodarczych, założono, że ich początkowe stężenia w ściekach surowych będą wynosić około  $10 \text{ mg}/\text{dm}^3$ . Zało-



Rys. 2. Przebieg procesu usuwania SMX za pomocą sztucznych mokradeł



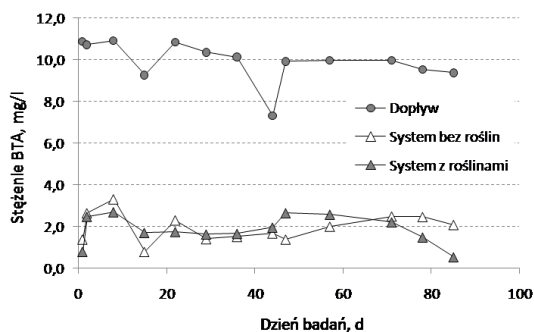
Rys. 3. Przebieg procesu usuwania DCF za pomocą sztucznych mokradeł

zenie to poparte było faktem, że wytypowane do badań BTA i BT są identyfikowane w środowisku wodnym (np. w ściekach miejskich czy spływach powierzchniowych) w stężeniach od kilku  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  aż do kilkudziesięciu  $\text{mg}/\text{dm}^3$  [Cancilla i in., 2003].

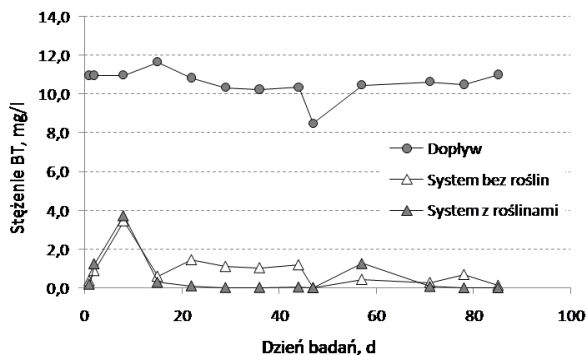
Podczas całego okresu badawczego, średnie stężenie BTA w ściekach surowych wynosiło  $9,99 \pm 0,97 \text{ mg}/\text{dm}^3$ . Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że proces usuwania BTA ze ścieków przebiegał bardzo podobnie w systemach z roślinnością i bez roślin. Nie można też było wyróżnić wyraźnych etapów tego procesu. W zasadzie już od pierwszego dnia prowadzenia badań obserwowane stężenia BTA w ściekach oczyszczonych, bez względu na rodzaj systemu badawczego, oscylowały wokół wartości  $2,0 \text{ mg}/\text{dm}^3$ . Średnie stężenie BTA w ściekach oczyszczonych, w systemach hydrofitowych obsadzonych mozgą trzcinową, wynosiło  $1,75 \pm 0,68 \text{ mg}/\text{dm}^3$ , natomiast w systemach nieobsadzonych roślinami stężenie to wynosiło  $2,00 \pm 0,68 \text{ mg}/\text{dm}^3$ . Odpowiadało to średnim usunięciom równym 83% (układ z roślinami) i 80% (układ bez roślin).

Obserwowane różnice w usunięciach nie były różnicami istotnymi statystycznie. Można zatem założyć, że w omawianym okresie badawczym rośliny nie mają zasadniczego wpływu na usunięcie BTA. Należy jednak podkreślić, że w 71 dniu badań (3 ostatnie rezultaty) obserwowano pewną tendencję w układach z roślinnością, a mianowicie średnie stężenia BTA w ściekach oczyszczanych zaczęły zmniejszać się do wartości  $0,54 \text{ mg}/\text{dm}^3$ . Tej tendencji nie obserwowano w układach bez roślin. Jednakże, żeby jednoznacznie zinterpretować obserwowane zjawisko, należy prowadzić eksperyment przez kolejny interwał czasowy. Zmiany stężeń BTA w ściekach surowych i oczyszczonych podczas prowadzonego eksperymentu przedstawiono na rys.4.

Średnie stężenie BT w ściekach surowych, drugiego z badanych inhibitorów korozji wynosiło  $10,64 \pm 0,73 \text{ mg}/\text{dm}^3$ . W porównaniu z innymi wynikami badań, substancja ta była najefektywniej usuwana ze ścieków w systemie sztucznych mokradeł. W zasadzie po pierwszych 16 dniach prowadzenia eksperymentu, stężenie BT w ściekach oczyszczanych za pomocą systemów obsadzonych mozgą trzcinową, znajdowało się poniżej granicy oznaczalności.



Rys. 4. Przebieg procesu usuwania BTA za pomocą sztucznych mokradeł



Rys. 5. Przebieg procesu usuwania BT za pomocą sztucznych mokradeł

Jeżeli chodzi o średnią wartość tego parametru w ściekach oczyszczanych w układach nieobsadzonych, to wynosiła ona  $0,68 \text{ mg}/\text{dm}^3$ . W odniesieniu

do całego okresu badawczego, średnie usunięcie BT ze ścieków w systemach hydrofitowych obsadzonych roślinnością znajdowało się na poziomie 99%, natomiast w przypadku systemów bez roślin usunięcie to wynosiło 94%. Różnice te nie są różnicami istotnymi statystycznie, niemniej jednak stężenia BT w ściekach oczyszczonych w systemie nieobsadzonym roślinnością zawsze znajdowały się powyżej granicy oznaczalności. Zmiany stężeń BT w ściekach surowych i oczyszczonych podczas prowadzonego eksperymentu przedstawiono na rys.5.

## Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań można wyciągnąć następujące wnioski:

- usuwanie wybranych mikrozanieczyszczeń ze ścieków bytowo-gospodarczych jest możliwe w systemach hydrofitowych, jednakże efektywność tych procesów zależy głównie od właściwości samego zanieczyszczenia;
- spośród badanych substancji, najbardziej podatną na biologiczny rozkład był BT – średnie usunięcie tego związku ze ścieków oczyszczanych w systemach obsadzonych roślinnością wynosiło 99%;
- różnice w efektywnościach usuwania badanych substancji w systemach z roślinami, nie były różnicami istotnymi statystycznie, w porównaniu z usunięciem otrzymywanym w systemach bez roślin, jednakże w przypadku BT, BTA oraz DCF średnie usunięcia w okresie badawczym były nieznacznie wyższe w układach obsadzonych roślinnością;
- usuwanie ChZT w obu typach reaktorów było wysokie i nie obserwowano między wynikami różnic istotnych statystycznie;
- rośliny miały wpływ na proces eliminacji  $\text{N-NH}_4^+$  ze ścieków.

## LITERATURA

- Cancilla D.A., Baird J.C., Geis S.W., Corsi S.R., 2003. Studies of the environmental fate and effect of aircraft deicing fluids: detection of 5-methyl-1H-benzotriazole in the fathead minnow (*Pimephales promelas*). *Environ. Toxicol. Chem.*, **22**, 134-140. DOI: 10.1002/etc.5620220117
- Carranza-Diaz O., Schultze-Nobre L., Moeder M., Nivala J., Kusch P., Koester H., 2014. Removal of selected organic micropollutants in planted and unplanted pilot-scale horizontal flow constructed wetlands under conditions of high organic load. *Ecol. Eng.*, **71**, 234-245. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2014.07.048
- Matamoros V., García J., Bayona J.M., 2008. Organic micropollutant removal in a full-scale surface flow constructed wetland fed with secondary effluent. *Water Res.*, **42**, 653-660. DOI: 10.1016/j.watres.2007.08.016
- Mompelat, S., Le Bot B., Thomas O., 2009. Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water. *Environ. Int.*, **35**, 803-814. DOI: 10.1016/j.envint.2008.10.008
- Nopens I., Capalozza C., Vanrolleghem P.A., 2001. *Stability analysis of a synthetic municipal wastewater*. Department of Applied Mathematics Biometrics and Process Control, University of Gent, Belgium
- Oulton R.L., Kohn T., Cwiertny D.M., 2010. Pharmaceuticals and personal care products in effluent matrices: A survey of transformation and removal during wastewater treatment and implications for wastewater management. *J. Environ. Monit.*, **12**, 1956-1978. DOI: 10.1039/c0em00068j

*Badania były finansowane przez Narodowe Centrum Nauki w ramach projektów: UMO-2012/05/B/ST8/02739 „Mechanizm usuwania farmaceutyków w oczyszczalniach hydrofitowych” oraz UMO-2011/03/D/ST8/04595 „Wpływ procesów biologicznych i fotochemicznych na przemiany związków benzotriazolowych i benzotriazolowych w środowisku wodnym”.*