ARCHIVES OF ENVIRONMENTAL PROTECTION
ARCHIWUM OCHRONY ŚRODOWISKA
vol. 29 no. 3 pp. 31 – 38 2003

PL ISSN 0324-8461

© Copyright by Institute of Envionmental Engineering of the Polish Academy of Sciences, Zabrze, Poland 2003

WPŁYW METOD POGŁĘBIONEGO UTLENIANIA NA TOKSYCZNOŚĆ ODCIEKÓW Z WYSYPISK KOMUNALNYCH

KATARZYNA KACZOREK, STANISŁAW LEDAKOWICZ

Politechnika Łódzka, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Katedra Inżynierii Bioprocesowej, ul. Wólczańska 213, 93-005 Łódź

Keywords: leachate, toxicity, Advanced Oxidation Processes.

INFLUENCE OF ADVANCED OXIDATION PROCESSES ON TOXICITY OF LEACHATE FROM SANITARY LANDFILL

The paper presents the toxicity changes of landfill leachate during landfill processes simulation as well as after Advanced Oxidation Processes implementation to the leachate. A bioluminescence toxicity test Toxalert®10 with the pure cultures of *Vibrio fischeri* was used. The significant difference in the leachate toxicity originating from acidogenic landfill phase in comparison to the methanogenic phase was noticed. The leachate ozonation led to the toxicity reductions. The hydrogen peroxide application caused the toxicity increase and slowed down the landfill processes.

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań zmian toksyczności odcieków wysypiskowych wraz z wiekiem wysypiska oraz pod wpływem zastosowanych metod pogłębionego utleniania (AOPs). Zastosowano metodę Toxalert®10 z wykorzystaniem bakterii bioluminescencyjnych *Vibrio fischeri*. Zaobserwowano znaczącą różnicę toksyczności odcieków z fazy kwaśnej i metanowej wysypiska. Ozonowanie odcieków prowadziło do wyraźnej redukcji ich toksyczności. Zastosowanie nadtlenku wodoru wywoływało wzrost toksyczności odcieków oraz spowolnienie procesów wysypiskowych.

WPROWADZENIE

Odcieki powstają na skutek przesączania się przez złoże wód opadowych, które wymywają związki organiczne i mineralne powstałe w wyniku przemian biologicznych i fizyko-chemicznych, zachodzących w składowanych odpadach [9]. Ze względu na procesy biochemiczne, które zachodzą sekwencyjnie i z różnym nasileniem, czas życia wysypiska można podzielić na następujące fazy: hydrolizy, fermentacji kwaśnej, fermentacji metanowej i stabilizacji. Oczywistym jest fakt, że skład odcieków, który odpowiada konkretnym fazom pracy wysypiska również ulega zmianom.

Odcieki z wysypisk stanowią skomplikowaną mieszaninę różnorodnych związków zarówno organicznych, jak i nieorganicznych. Są one potencjalnym zagrożeniem

dla wód powierzchniowych, gruntowych i podziemnych [2]. Analityka chemiczna daje możliwość ustalenia jakie związki wchodzą w skład odcieków. Znając poszczególne związki można na podstawie literatury określić jaki jest ich wpływ na środowisko. Jednak nawet najbardziej nowoczesne metody analityczne nie pozwalają na zidentyfikowanie wszystkich związków, które wchodzą w skład odcieków, a co więcej nie są one w stanie odpowiedzieć na pytanie, jaki jest ich sumaryczny wpływ na ekosystemy wodne [1].

Zagadnienie to jest bardzo istotne również w kontekście biologicznego unieszkodliwiania odcieków. Obok metod biologicznych często wymagane jest stosowanie metod fizykochemicznych. Szczególnie stosowanie metod pogłębionego utleniania prowadzi do powstawania szeregu nowych związków chemicznych, które mogą mieć wpływ na życie biologiczne osadu czynnego, złoża biologicznego czy ekosystemów wodnych [2].

Metody pogłębionego utleniania (Advanced Oxidation Processes AOP) polegają na generowaniu rodników, głównie hydroksylowych *OH, które powodują między innymi rozbicie pierścieni aromatycznych i podwójnych wiązań [2]. Prowadzą do powstania prostszych związków organicznych bądź całkowitej ich mineralizacji [4].

Ze względu na wyżej wymienione zagrożenia związane z odciekami i ich unieszkodliwianiem, niezbędne jest prowadzenie badań nad toksycznością odcieków za pomocą testów biologicznych.

Testy biologiczne prowadzone jako uzupełnienie badań chemicznych (tzw. metody screeningowe) najczęściej prowadzone są jako testy toksyczności ostrej. Biotesty stosowane do oceny toksyczności odcieków powinny spełniać następujące warunki [1]:

- metoda standardowa, akceptowana w skali międzynarodowej,
- wysoka powtarzalność,
- organizmy testowe mogą być hodowane w laboratorium i dzięki temu są dostępne przez cały rok,
- wrażliwość na szerokie spektrum chemikaliów,
- tanie, łatwe do przeprowadzenia, z wyraźnym efektem toksyczności.

W Katedrze Inżynierii Bioprocesowej Politechniki Łódzkiej prowadzono badania nad przebiegiem procesów zachodzących na wysypiskach odpadów komunalnych oraz wpływu procesów pogłębionego utleniania na biodegradację odcieków wysypiskowych pochodzących zarówno z rzeczywistego wysypiska odpadów komunalnych („Lublinek" w Łodzi), jak i z lizymetrów, w których prowadzono eksperymentalną symulację procesów wysypiskowych. W trakcie wyżej wymienionych badań kontrolowano zmiany toksyczności odcieków. Biorąc pod uwagę warunki, jakie powinny spełniać biotesty stosowane do oceny toksyczności odcieków, wybrano szybki test bioluminescencji.

MATERIAŁY I METODY

Symulację procesów zachodzących na wysypiskach prowadzono w lizymetrach w skali laboratoryjnej. Schemat aparatury oraz sposób prowadzenia symulacji opisano w pracy [7]. Odcieki powstające w lizymetrach były poddawane ozonowaniu lub naświetlaniu lampą UV z dodatkiem nadtlenku wodoru, przedmuchiwane azotem w celu usunięcia resztek utleniaczy i tlenu, po czym zawracane z powrotem do lizymetrów. Stanowisko wykorzystywane do przeprowadzenia procesów pogłębionego utleniania oraz stosowane analizy fizykochemiczne zostały przedstawione w pracy [6]. Stosowano różne dawki utleniaczy w przeliczeniu na obciążenie odcieków wyrażone

różne dawki utleniaczy w przeliczeniu na obciążenie odcieków wyrażone jako chemiczne zapotrzebowanie na tlen.

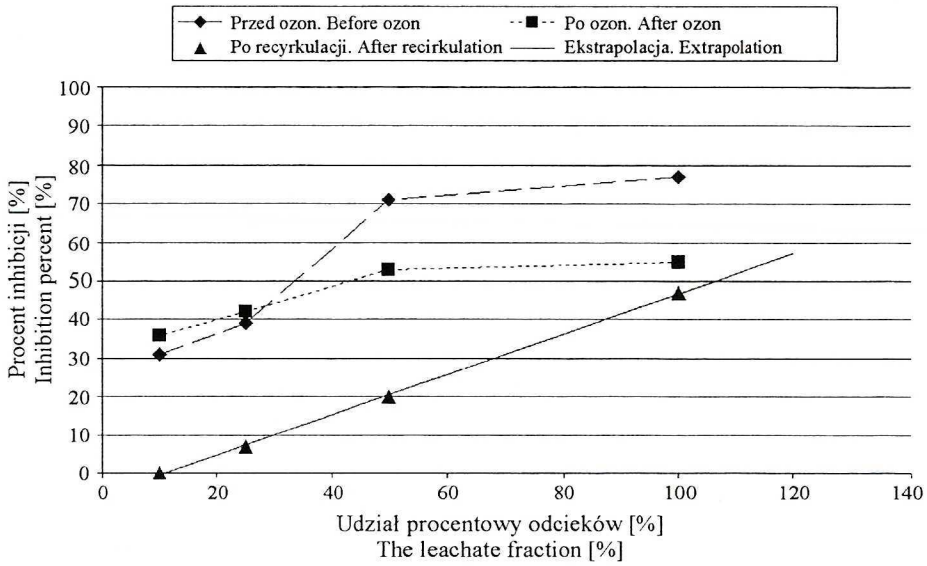
Odcieki z wysypiska „Lublinek" w Łodzi badano pod kątem zmian toksyczności jedynie po zastosowaniu ozonowania odcieków. Badano zmiany toksyczności odcieków wraz z wiekiem wysypiska oraz pod wpływem zastosowania metod pogłębionego utleniania. Stosowano biotesty z wykorzystaniem bakterii luminescencyjnych *Vibrio fischeri* NRRL B-11177, za pomocą aparatu ToxAlert®10. Metodyka pomiarów została przedstawiona w pracy [5].

DYSKUSJA WYNIKÓW

Standardowo w ocenie toksyczności ścieków za pomocą testu bioluminescencji stosuje się tzw. stężenie efektywne EC_{50}, czyli stężenie związku powodujące 50% redukcję w sygnale bioluminescencji [5].

W przypadku odcieków wysypiskowych ustalenie jednego związku chemicznego odpowiedzialnego za ich toksyczność jest praktycznie niemożliwe, dlatego nie można ustalić stężenia EC_{50} dla konkretnego związku chemicznego. Nie ustalono jednoznacznej korelacji między toksycznością odcieków a którymkolwiek z badanych parametrów fizykochemicznych (również tak kompleksowych jak chemiczne zapotrzebowanie na tlen).

Podjęto próby zastosowania procentowego udziału odcieków jako EC_{50}, jednak wraz ze spadkiem ich toksyczności osiągnięcie 50% inhibicji bioluminescencji wymagałoby zatężania odcieków (Rys. 1). Wyżej wymienione fakty były podstawą podjęcia decyzji, aby opisywać wyniki jedynie za pomocą procentów inhibicji dla nie rozcieńczonych odcieków.

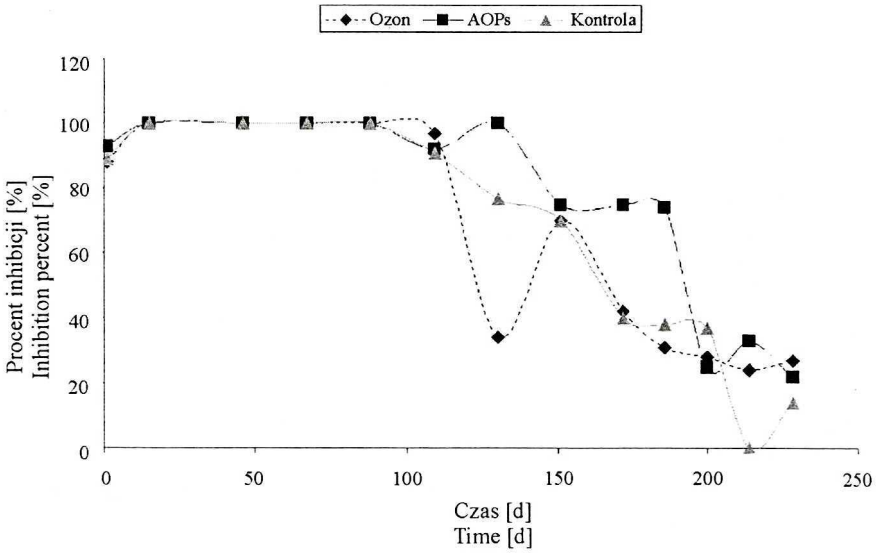


Rys. 1. Zmiany profili toksyczności odcieków pod wpływem ozonowania i zawrócenia do bioreaktora (lizymetru)

The leachate toxicity profiles dependent on the ozonation and recirculation back to the lysimeter

ZMIANY TOKSYCZNOŚCI ODCIEKÓW WRAZ Z WIEKIEM WYSYPISKA

W trakcie badań nad przebiegiem procesów wysypiskowych ustalono, że przez pierwsze trzy miesiące trwania eksperymentu fizykochemiczny skład odcieków był typowy dla młodego wysypiska w fazie kwaśnej [7]. Toksyczność odcieków utrzymywała się na poziomie 100%. Wraz z przejściem układu w fazę metanową i gwałtownym wykorzystywaniem organicznych związków węgla (w tym lotnych kwasów organicznych – prekursorów metanu) na produkcję biogazu zaobserwowano spadek toksyczności odcieków aż do poziomu 20% na końcu eksperymentu (Rys. 2).



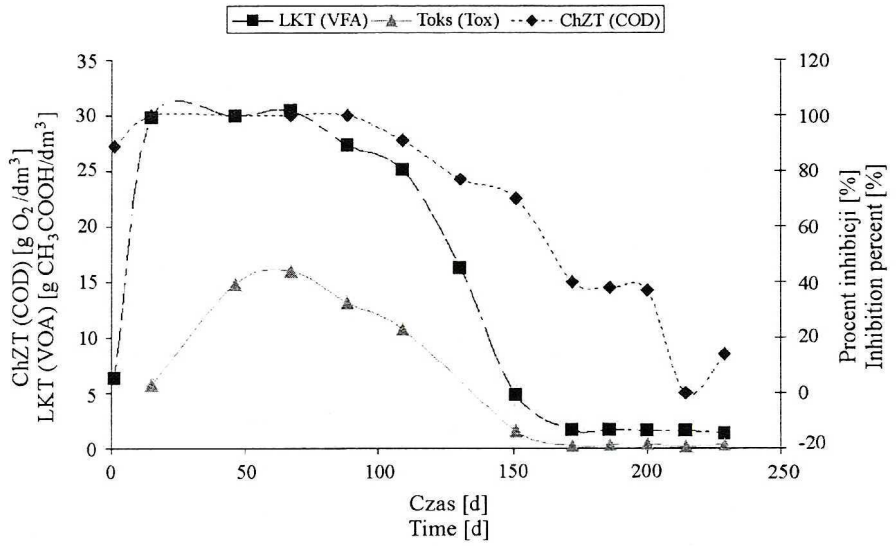
Rys. 2. Zmiany toksyczności odcieków w trakcie symulacji procesów wysypiskowych
The leachate toxicity changes during the landfill processes simulation

Pohland i współpracownicy [8] tłumaczą redukcję toksyczności wytrącaniem związków metali ciężkich oraz przemianami związków organicznych w warunkach redukcyjnych. Wyniki eksperymentów prezentowanych w niniejszej pracy potwierdzają powyższe stwierdzenie. Zmiany obciążeń organicznymi związkami węgla (reprezentowanych przez chemiczne zapotrzebowanie na tlen) oraz toksyczności mają podobny przebieg (Rys. 3). Wolniejsza redukcja toksyczności (Rys. 4) może być wytłumaczona obecnością metali ciężkich.

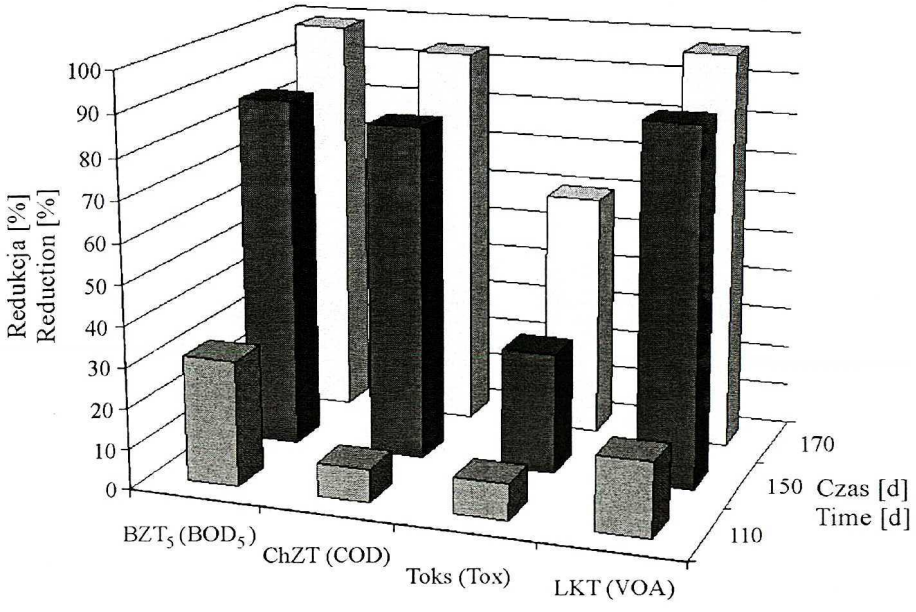
WPŁYW METOD POGŁĘBIONEGO UTLENIANIA NA TOKSYCZNOŚĆ ODCIEKÓW

Zaobserwowano wyraźny spadek toksyczności odcieków po ozonowaniu. Wraz ze wzrostem dawki ozonu redukcja toksyczności istotnie rosła (Rys. 5). Stosunkowo niewielkie dawki ozonu – poniżej 0,5 g O_3 g $ChZT^{-3}$, wywoływały 50% redukcję toksyczności. Zwiększenie dawki do 1 g O_3 g $ChZT^{-3}$ wystarczyło do eliminacji toksyczności odcieków wobec bakterii *V. fischeri*.

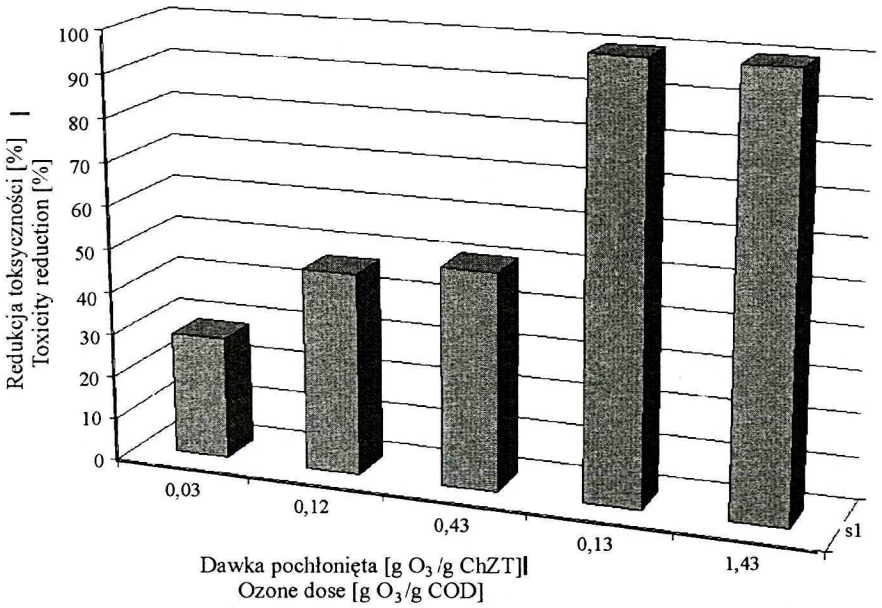
Rysunek 6 pokazuje, że zastosowanie nadtlenku wodoru może wywoływać efekt odwrotny – wzrost toksyczności, zarówno bezpośrednio po chemicznym utlenianiu, jak i po zawróceniu do układu biologicznego. Wzrost toksyczności ścieków po zastosowaniu nadtlenku wodoru został zaobserwowany również podczas degradacji WWA różnymi



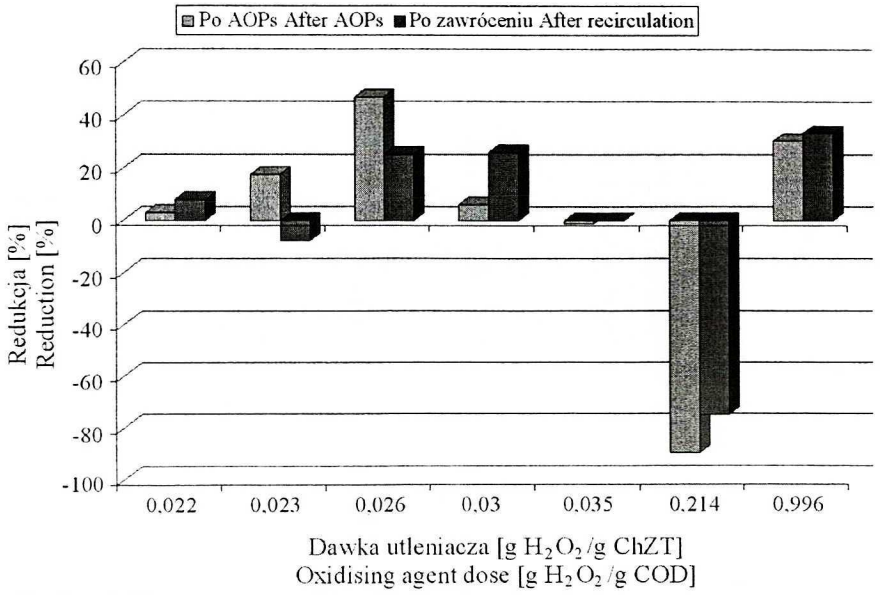
Rys. 3. Zmiany organicznych związków węgla i toksyczności w trakcie symulacji procesów wysypiskowych
The toxicity and COD changes during the landfill processes simulation



Rys. 4. Redukcja podstawowych parametrów fizykochemicznych i toksyczności w trakcie symulacji procesów wysypiskowych
The reduction of the toxicity and main physicochemical parameters during the landfill processes simulation



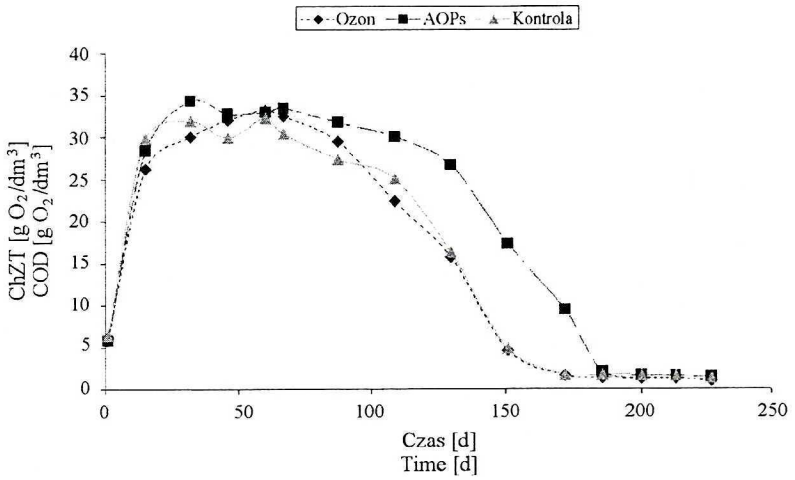
Rys. 5. Redukcja toksyczności odcieków po ozonowaniu
The leachate toxicity reduction after ozonation



Rys. 6. Zmiany toksyczności odcieków po zastosowaniu kombinacji nadtlenku wodoru z promieniowaniem UV
The leachate toxicity changes after application of hydrogen peroxide and UV lamp

metodami AOPs [3]. Autorzy fakt ten tłumaczą degradacją WWA głównie w reakcjach z udziałem rodników hydroksylowych. W przypadku badań prezentowanych w niniejszej pracy dodatkowym powodem mogło być niecałkowite usunięcie resztek nadtlenku wodoru z odcieków.

Produkty degradacji odcieków z udziałem nadtlenku wodoru (lub resztki nadtlenku wodoru) nie tylko zwiększały toksyczność odcieków w stosunku do organizmów tlenowych (*V. fischeri*), ale spowolniły również przebieg procesów wysypiskowych (średnio o trzy tygodnie) w lizymetrze, z którego odcieki były poddawane działaniu nadtlenku wodoru i lampy UV (Rys. 1 i 7).



Rys. 7. Zmiany chemicznego zapotrzebowania na tlen w zależności od zastosowanych metod pogłębionego utleniania
The COD changes due to application of various AOPs used

Ozonowanie odcieków z rzeczywistego wysypiska skutecznie zmniejszało ich toksyczność, w większości przypadków w 100% (Tab. 1).

Tabela 1. Zmiany toksyczności odcieków z wysypiska „Lublinek" po zastosowaniu ozonowania
The toxicity changes of the leachate from „Lublinek" landfill after ozonation

	23.10.2000	14.11.2001	22.05.2002
Obciążenie odcieków [g ChZT dm^{-3}] COD load [g COD dm^{-3}]	3,2	3,8	4,2
Dawka doprowadzona [g O_3 g ChZT] Ozone dose [g O_3 g COD]	1,56	1,09	1,86
Redukcja toksyczności [%] Toxicity reduction [%]	100	100	80

PODSUMOWANIE

Przeprowadzone badania wykazały, że odcieki z fazy kwaśnej wysypiska charakteryzują się bardzo wysoką toksycznością (100% wobec bakterii *V. fischeri*). Fakt

ten pozostaje w ścisłym związku z bardzo wysokim obciążeniem odcieków związkami organicznymi. Wraz z wykorzystywaniem organicznych związków węgla zawartych w odciekach na produkcję gazu wysypiskowego, toksyczność odcieków maleje do poziomu 20% (stabilna faza metanowa).

Ozonowanie odcieków jednoznacznie obniża ich toksyczność wobec bakterii *V. fischeri*. Fakt ten potwierdzają zarówno wyniki uzyskane dla odcieków produkownych w lizymetrach, jak i pochodzących z rzeczywistego wysypiska.

Stosowanie nadtlenku wodoru powinno być prowadzone pod bardzo ścisłą kontrolą analityczną, ze szczególnym uwzględnieniem biotestów. Produkty degradacji odcieków z udziałem nadtlenku wodoru wraz z jego śladowymi ilościami mogą wywoływać zarówno wzrost toksyczności roztworów wobec organizmów tlenowych, jak i wywoływać inhibicję bakterii metanowych.

PODZIĘKOWANIA

Komitetowi Badań Naukowych za wsparcie finansowe badań w ramach projektu badawczego nr 3T09C02817.

Pani mgr Barbarze Sencio za wykonanie testów toksyczności.

LITERATURA

[1] Christensen T. H., R. Cossu, R. Stegmann: *Landfilling of waste: leachate*, Elsevier Applied Science, London and New York, 89–105, (1992).

[2] Geenens D., D. Bixio, C. Thoeye: *Advanced oxidation treatment of landfill leachate,* [in:] Seventh International Waste Management and Landfill Symposium, Sardynia, **2**, 261–268 (1999).

[3] Jamroz T., S. Ledakowicz, B. Sencio, J. Miller: *Toksyczność wielopierścieniowych węglowodorów i produktów ich rozkładu*, Inżynieria i Aparatura Chemiczna, **3**, 45–46 (2002).

[4] Kim Y.-K., I.-R. Huh: *Enhancing biological treatability of landfill leachate by chemical oxidation,* Environmental Engineering Science, **14**, 1, 73–79 (1997).

[5] Ledakowicz S., T. Jamroz, B. Sencio: *Ocena toksycznego działania wybranych związków organicznych zawartych w ściekach włókienniczych*, Archiwum Ochrony Środowiska, **27**, 1, 45–53 (2001).

[6] Ledakowicz S., K. Kaczorek: *Biodegradation of leachate form municipal landfill in Lodz enhanced by advanced oxidation processes*, [in:] Eighth International Waste Management and Landfill Symposium, Sardynia, **2**, 319–328 (2001).

[7] Ledakowicz S., K. Kaczorek: *Symulacja wysypisk w lizymetrach i wpływ metod pogłębionego utleniania na anareobową biodegradację odcieków*, [w:] VII Sympozjum Naukowo-Techniczne "Biotechnologia Środowiskowa" Ustroń-Jaszowiec, 4–7 grudnia, 2001, 137–147.

[8] Pohland F.G., J. C. Kim: *In situ anaerobic treatment of leachate in landfill bioreactors*, Water Science and Technology, **40**, 8, 203–210 (1999).

[9] Surmacz-Górska J.: *Usuwanie zanieczyszczeń organicznych oraz azotu z odcieków powstających w wysypiskach odpadów komunalnych*, Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Inżynieria Środowiska, **44**, 11 (2000).

Wpłynęło: 9 września 2002, zaakceptowano do druku: 10 stycznia 2003.