

Toksyczność i rozkład fenitrotonu w procesie fermentacji metanowej osadów ściekowych

Zofia Sadecka, Sylwia Myszograj
Uniwersytet Zielonogórski

1. Wstęp

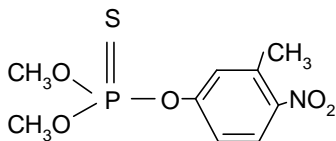
W grupie substancji toksycznie działających na proces fermentacji wymienia się zwykle metale ciężkie, a zapomina się o dużej grupie mikrozanieczyszczeń organicznych takich jak: dodatki wzrostowe do pasz, środki dezynfekcyjne, czy dezynsekcyjne, środki chemoterapeutyczne, antybiotyki czy chemiczne środki ochrony roślin. Wśród tej grupy związków, których oddziaływanie na proces fermentacji jest mało rozpoznany, znajdują się chemiczne środki ochrony roślin - pestycydy, związki niewątpliwie potrzebne, ale obciążające środowisko. Związki te występując w osadach poddawanych stabilizacji beztlenowej mogą powodować spowolnienie procesu, aż do jego załamania włącznie [1,4].

Podjęto więc próbę określenia wpływu pestycydów na proces fermentacji metanowej osadów ściekowych i sprawdzenia ich persystencji w tym środowisku. Praca zawiera wyniki pomiarów dotyczące wpływu wybranego przedstawiciela insektycydów fosforoorganicznych – fenitrotonu oraz jego odpowiednika handlowego – owadofosu 50 na proces fermentacji metanowej.

2. Transformacje fenitrotonu w środowisku

W chemicznej ochronie upraw w Polsce są wykorzystywane trzy grupy pestycydów: insektycydy, herbicydy i fungicydy. W grupie insektycydów – preparatów owadobójczych dominują; związki fosforoorganiczne, karbaminiany, pyretroidy i w niewielkim stopniu węglowodory chlorowane. Związki fosforoorganiczne to najczęściej estry i amidy kwasu fosforowego, tionofosforowego, tionotiofosforowego i pirofosforowego.

Przedstawicielem grupy związków tionofosforowych jest fenitroton o nazwie chemicznej o,o-dimetylotionofosforan-3-metylo-4-nitrofenolu [2,3]:

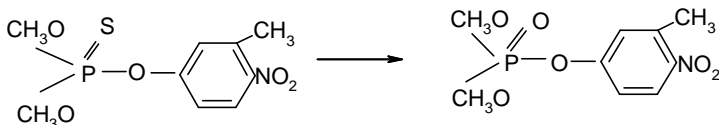


Związek ten zaliczany jest do III klasy toksyczności [2,3,5].

Z danych literaturowych [2,3,5] wynika, że w transformacji fenitrotonu w środowisku dominują procesy polegające na: utleniającej reakcji desulfuracji do analogów tlenowych, o-dealkilowaniu, przerwaniu wiązania łączącego pierścieni aromatyczny z resztą tiofosforanową oraz redukcji grupy nitrowej [2,3,5].

W przypadku tego związku, zauważa się wysoką reaktywność podstawników przyłączonych do pierścienia fenylowego, które łatwo ulegają transformacji w układach biochemicznych o dużej aktywności utleniająco-redukcyjnej. Przemiany, w których uczestniczy grupa metylowa, mogą polegać na jej utlenianiu, a nitrowa – na jej zredukowaniu. Duże znaczenie mają więc enzymy katalizujące reakcje utleniania i redukcji.

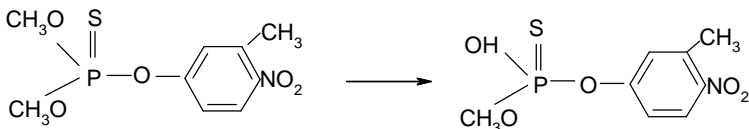
Na uwagę zasługuje utleniająca desulfuracja polegająca na zastąpieniu atomu siarki podwójnie związanej z fosforem na atom tlenu. Produkt tej reakcji nazywany jest analogiem tlenowym (rysunek 1), i wykazuje wyższą toksyczność w porównaniu z fenitrotonem [3].



Rys. 1. Utleniająca reakcja desulfuracji w cząsteczce fenitrotonu [3]

Fig. 1. Oxidizing and desulfuration reaction in the fenitrothion molecule [3]

Estry metylowe w cząsteczce fenitrotonu, są podatne przede wszystkim na transformację S-alkilową (rysunek 2).

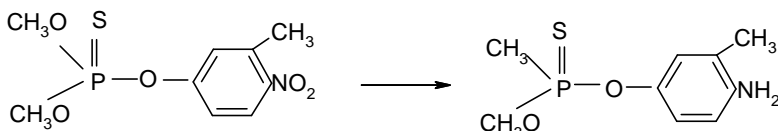


Rys. 2. Transformacja S-alkilowa fenitrotonu [2,3]

Fig. 2. Transformation s-alkylation in the fenitrothion molecule [2,3]

Powstałe metabolity przemian są dobrze rozpuszczalne w wodzie lub tworzą w organizmach połączenia sprzężone (koniugaty).

W przemianach tego związku istotna jest redukcja grupy nitrowej do nitrozowej i aminowej. Reakcje mogą zachodzić tylko w warunkach beztlenowych, a uczestniczą w niej grupy przyłączone do pierścienia aromatycznego. W wyniku tych reakcji powstaje aminofenitroton (rysunek 3) oraz jego demetylowa pochodna. Jak podaje Grennhalg [3], są to główne produkty degradacji tego związku w procesach mikrobiologicznych zachodzących w beztlenowych strefach zbiorników wodnych.



Rys. 3. Redukcja grupy nitrowej do aminowej w cząsteczce fenitrotonu [3]

Fig. 3. Reduction of nitryl group to amine group in the fenitrothion molecule [3]

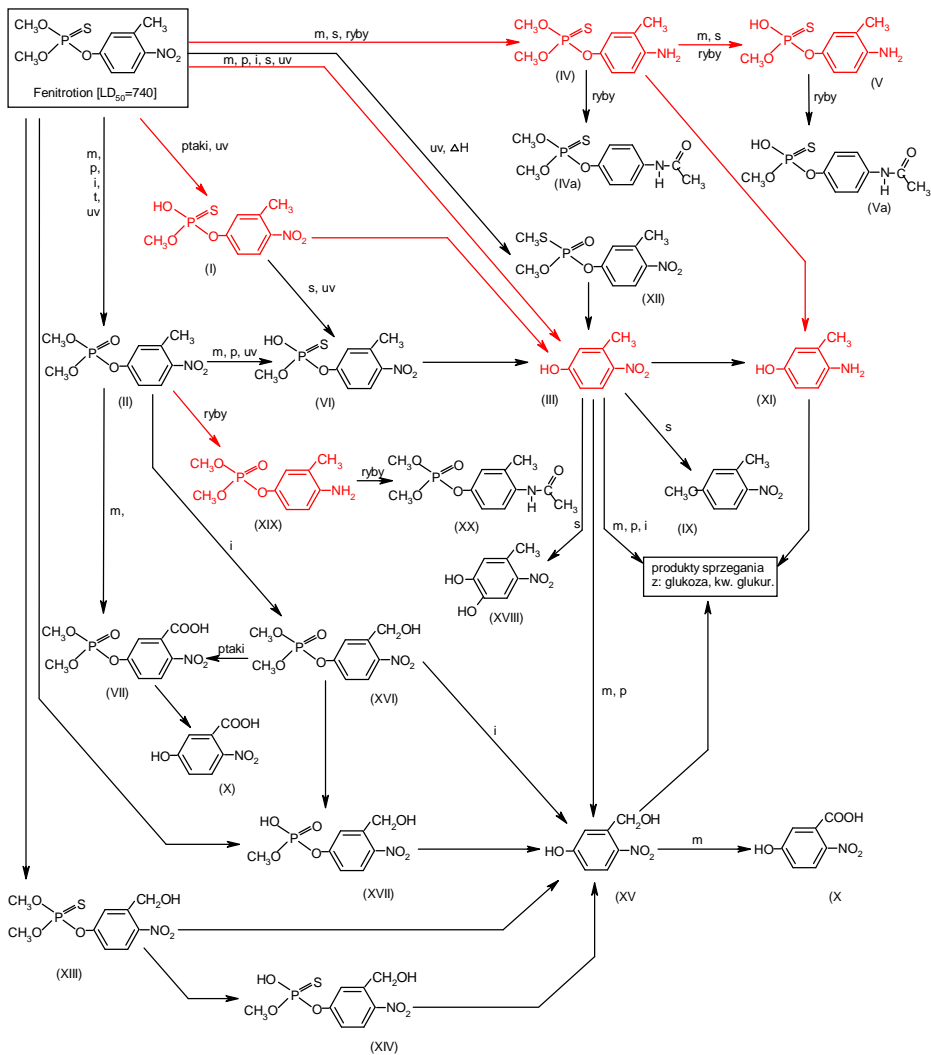
Wszystkie metabolity zawierające grupę fenolową, powstają w następstwie przzerwania wiązania *O-P*.

Na rysunku 4 zamieszczono wzory wielu produktów przemian fenitrotonu [2,3]. Produktami przzerwania wiązania *O-P*, są związki oznaczone na rysunku 4 następującymi cyframi rzymskimi: III, IX, X, XI, XIII, XV.

Produktami utleniania grupy metylowej w pierścieniu aromatycznym są połączenia zawierające grupę hydroksylową (XIII-XVII) bądź karboksylową (VII i X).

W wyniku utleniającej desulfuracji powstaje analog II, który dalej może ulegać transformacjom polegającym na reakcjach związanych z przemianami podstawników przy pierścieniu aromatycznym (VII, XVI, XIX), czy też reakcjom zachodzącym w reszcie tiofosforanowej (VI).

Z doniesień literaturowych wynika, że do najważniejszych metabolitów przemian fenitrotonu w zbiornikach wodnych należy zaliczyć: analog aminowy (IV) i jego demetylową pochodną (V), także analog tlenowy (II), kwas karboksylowy (VII) oraz 4- nitro-*m*.-krezol (III). Ten ostatni związek należy również do najważniejszych produktów degradacji fenitrotonu w glebie [3].



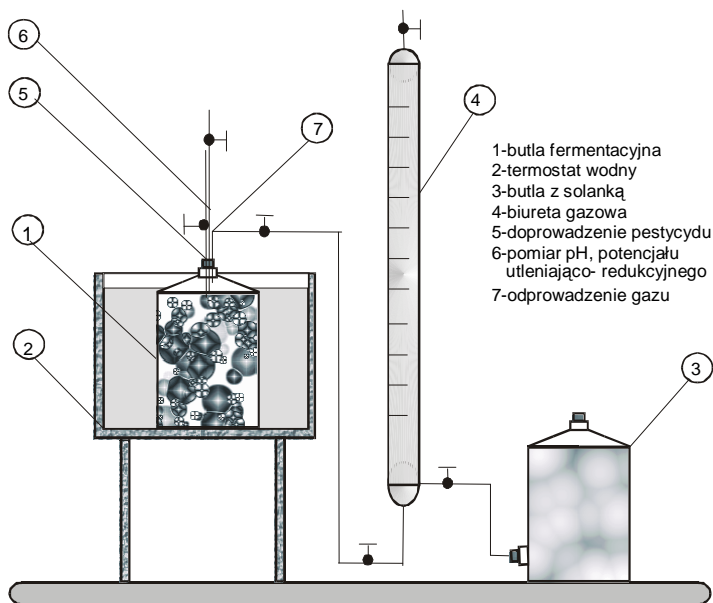
m – przemiany zachodzące w organizmach zwierzęcych (ssaków),
p – przemiany zachodzące w organizmach roślinnych,
i – przemiany zachodzące w organizmach owadów,
uv – przemiany zachodzące przy udziale reakcji fotochemicznych

Rys. 4. Transformacje fenitrothionu [3]
Fig. 4. Transformations of fenitrothion [3]

3. Metodyka badań

Substratem do fermentacji metanowej były osady nadmierne z oczyszczalni ścieków w Świebodzinie. Osady zostały zaszczipione w proporcji 3:1 osadem przefermentowanym pobranym z Wydzielonych Komór Fermentacyjnych z Oczyszczalni Ścieków w Poznaniu lub w Świebodzinie. Mieszanina osadów charakteryzowała się zawartością suchej masy od 1 do 5% (w tym 64÷75% stanowiła sucha masa organiczna) i odczynem 6,8÷7,4 pH. Osady przed wprowadzeniem do laboratoryjnych komór fermentacji cedzono przez sito i dobrze mieszano. Możliwie jednorodną mieszaninę poddawano procesowi fermentacji.

Fermentację metanową osadów ściekowych z badanymi pestycydami prowadzono w skali laboratoryjnej, metodą periodyczną. Komorami fermentacyjnymi były butle szklane o pojemności 3 dm³, umieszczone w 12 stanowiskowym termostacie wodnym. Butle przyłączone były do wyskalowanych biuret gazowych wypełnionych nasyconym roztworem chlorku sodu, pełniących rolę mierników ilości gazu fermentacyjnego. Poglądowy schemat stanowiska badawczego przedstawia rysunek 5.



Rys. 5. Schemat instalacji doświadczalnej
Fig. 5. Diagram of experimental installation

Proces fermentacji prowadzono w temperaturze $35\pm 2^{\circ}\text{C}$, w czasie $28\div 30$ dób. Przebieg procesu obserwowano zgodnie z PN-75/0-04616.07, przez codzienną kontrolę objętości wydzielonego gazu, temperatury i ciśnienia.

Badania rozpoznawcze wykazały [1], że największą wydajność gazu uzyskiwano w próbach w $4\div 6$ dobie trwania procesu, i dlatego w tym czasie dodawano do osadów odpowiednie dawki pestycydów.

Do analiz wytypowano z grupy związków fosforoorganicznych fenitro-tion ch.cz. – pochodną kwasu tionofosforowego o wzorze sumarycznym $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{NO}_5\text{PS}$.

W prowadzonych badaniach stosowano zakres stężeń tego związku od 1 do 40000 mg/dm^3 , co odpowiadało zakresowi dawek od $5\times 10^{-5} - 2,42\text{ g/gsmo}^*$.

Środki ochrony roślin stosowane w praktyce rolniczej to mieszanina substancji aktywnej z różnego rodzaju substancjami pomocniczymi takimi jak: rozpuszczalniki, emulgatory, nośniki, substancje zwiększające przyczepność itp. Z ogromnej liczby produktów handlowych wybrano owadofos 50 – zawierający 50% ch.cz. fenitro-tionu, a pozostałe składniki to ksylene i emulgatory.

W przeprowadzonych pomiarach stosowano zakres stężeń tego preparatu od 300 do 5000 mg/dm^3 , co odpowiadało dawkom od 0,01 do $0,16\text{ gsa/gsmo}^{**}$.

W kilkunastu przeprowadzonych seriach badań, których celem było określenie wpływu wybranych insektycydów na przebieg procesu fermentacji metanowej, uzyskiwane wyniki w seriach o różnej dawce fenitro-tionu lub owadofosu porównywano z próbami kontrolnymi tzn. równolegle prowadzonym procesem fermentacji osadów bez dodatku insektycydu.

W osadach przed fermentacją oznaczano:

- suchą masę osadów PN-78/ C-04541
- suchą masę organiczną PN- 78/ C-04541
- odczyn PN-91/C-04540/05
- kwasy lotne PN-75/C-04616/04

W próbach osadów po fermentacji oprócz ww. oznaczeń analizowano pozostałości fenitro-tionu w osadach i w cieczy nadosadowej przy zastosowaniu analizy chromatograficznej. Po sporządzeniu odpowiednich ekstraktów (do ekstrakcji użyto czysty n-heksan firmy Merck) do oznaczeń wykorzystano chromatograf gazowy N-503, wyposażony w detektor TID:

- kolumna szklana o wymiarach 2 m x 4 mm,
- wypełnienie: 4% OV - 100, 6% OV-210 Chromosorb, WHP 80/100 mesh.

* g/gsmo: gramy substancji na gram suchej masy organicznej osadów

** gsa/gsmo: gramy substancji aktywnej na gram suchej masy organicznej osadów

Pozostałe parametry:	N-504 ECD	N-503 TID
Przepływ gazów:		
azot	40 cm ³ /min	46 cm ³ /min
wodór	–	60 cm ³ /min
powietrze	–	120 cm ³ /min
Izoterma kolumny	225°C	215°C
Temperatura bloku detektorów	200°C	170°C
Temperatura bloku dozowników	250 °C	220°C
Napięcie elektrod detektora	60 V	150 V
Pomiar elektrometru	10 ⁻¹⁰ x 2	5x10 ⁻¹¹ x 4
Przesuw taśmy rejestratora	180 mm/h	300 mm/h
Objętość nanoszonej próbki	2 mm ³	3 mm ³ .

Obliczenia wyników analiz przeprowadzono w oparciu o dane retencyjne z analiz prób i wzorców oraz ilościową interpretację według zaadaptowanej normy PN-78/C-04608.

W wytypowanych próbach określano skład gazu fermentacyjnego, metodą chromatografii gazowej, stosując aparat Chrom 5 produkcji CSRL.

4. Wyniki badań i dyskusja

4.1 Wpływ fenitrotonu na proces fermentacji metanowej

Biocenoza beztlenowa wykazała wysoką tolerancję na zastosowane w badaniach dawki fenitrotonu. Parametry charakteryzujące przebieg procesu fermentacji uzyskane w badaniach zestawiono w tabeli 1. Interpretację graficzną przebiegu zmian sumy dobowych przyrostów gazu podczas fermentacji osadów z zawartością (wybranych przykładowo dawek) fenitrotonu i w próbie kontrolnej przedstawia rysunek 6.

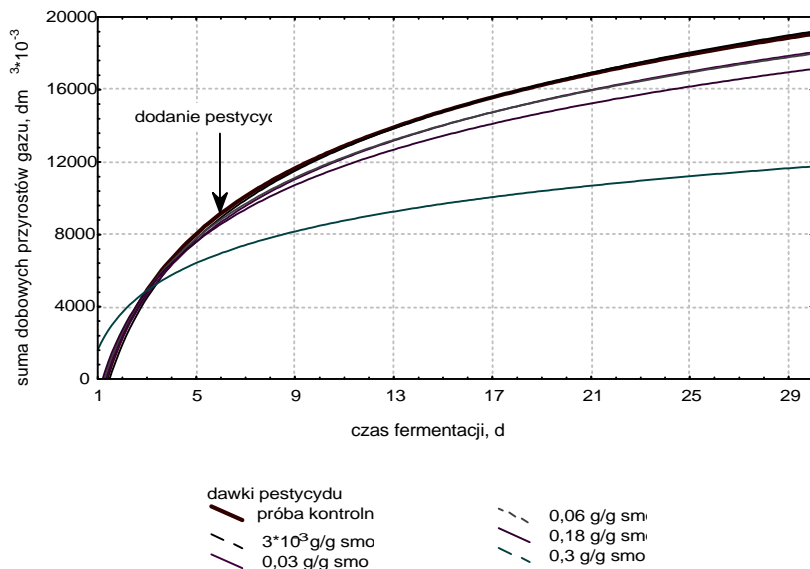
W seriach obejmujących zakres dawek do 0,12 g/gsmo proces fermentacji przebiegał bez zakłóceń w porównaniu z próbą kontrolną.

Suma dobowych przyrostów gazu była około 10% niższa od uzyskiwanej ilości gazu w próbie kontrolnej, ale pozostałe parametry procesu, takie jak np. odczyn, stężenie kwasów lotnych, pozostawały na poziomie zbliżonym do układu odniesienia.

Porównanie oznaczonej metodą chromatografii pozostałości fenitrotonu w próbach po procesie fermentacji z zastosowaną dawką, wykazuje wysoki stopień rozłożenia tego związku w zakresie 98,3÷99,9% (tabela 1).

Tabela 1. Parametry charakteryzujące przebieg procesu fermentacji metanowej (dawki fenitroionu od $5 \cdot 10^{-5}$ do 2,42 g/gsmo)
Table 1. Parameters characterizing the progress of methane digestion of the sludge containing fenitrothion ($5 \cdot 10^{-5}$ ÷ 2,42 g/gsdm)

Parametry procesu	Dawki fenitroionu, g/g smo											
	Próba kontrolna	$5 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-4}$	0,006	0,06	0,12	0,18	0,3	0,6	Próba kontrolna	1,25	2,42
Całkowita produkcja gazu (liczona od wprowadzenia pestycydu), $\text{dm}^3 \cdot 10^{-3}$	10619	10774	10520	9504	9685	9864	7604	3061	2890	8991	834	499
Całkowita produkcja gazu odniesiona do próby kontrolnej, %	100	106,9	99,15	89,41	91,2	91,5	70,5	28,6	27,2	100	9,27	5,49
Średnia wydajność gazu, $\text{dm}^3/\text{kg smo}$	565,4	475,0	520,5	555,9	470,6	479,2	348,6	224,5	76,2	590,9	23,1	14,03
Ogólne kwasy lotne, $\text{mg}/\text{dm}^3 \text{CH}_3\text{COOH}$	77,1	102,8	102,8	111,4	145,7	168,4	964,6	1876,8	1936,8	-	2189	2420
Odczyn, pH	7,26	7,18	7,16	7,15	7,12	7,12	6,90	6,57	6,52	-	6,49	6,10
Fenitroion pozostały w cieczy, mg/dm^3	nb	0,00069	0,00048	0,08571	0,5238	1,5805	15,7784	22,381	600,0		476,86	1286,68
Fenitroion pozostały w osadzie, mg/dm^3	nb	0,01214	0,00066	1,755	10,189	32,5826	62,3850	213,208	1232,9	-	2503,53	8610,65
Suma pozostałego fenitroionu, mg/dm^3	nb	0,01283	0,00114	1,840	10,712	34,1631	78,1634	235,588	1832,9	-	2980,39	9897,31
% usunięcia fenitroionu	-	98,7	99,9	98,2	98,9	98,3	97,4	95,3	82,7	-	85,1	75,3



Rys. 6. Suma dobowych przyrostów gazu podczas fermentacji osadów w obecności fenitrotonu

Fig. 6. Daily sum of gas production in digestion processes of sludge containing fenitrothion

Wyraźne objawy inhibycyjnego oddziaływania insektycydu zaobserwowano w serii o dawce fenitrotonu 0,18 g/gsmo.

Suma dobowych przyrostów gazu uległa obniżeniu o 30% w porównaniu z próbą kontrolną, a wydajność gazu spadła z 565 do 348 dm^3/kgsmo . Odczyn obniżył się do 6,9 pH. Zgodnie z propozycjami Maliny [4], dawkę tę należy uznać za dawkę toksycznie wpływającą na proces fermentacji metanowej.

Zwiększenie dawki fenitrotonu do 0,3 g/gsmo, spowodowało zdecydowane nasilenie objawów hamowania procesów metanogenezy. Ogólna produkcja gazu obniżyła się do 30%, a średnia wydajność stanowiła zaledwie 40% wydajności uzyskanej w próbie kontrolnej. Nastąpił też znaczny wzrost stężenia kwasów lotnych do 1877 mg/dm^3 CH_3COOH , co spowodowało obniżenie odczynu do 6,57 pH (tabela 1).

Konsekwencją wysokiego stężenia kwasów lotnych i niskiego odczynu, jest silne hamowanie metanogenezy.

Potwierdzeniem zaburzeń procesu jest również skład gazu fermentacyjnego, którego jakość wraz ze zwiększającą się dawką fenitrotonu ulegała wyraźnemu pogorszeniu – tabela 3.

W gazie próby kontrolnej (5 doba doświadczenia) stwierdzono 72,6% metanu, w gazie z serii o zawartości 0,18 g/gsmo fenitrotionu 69,5% CH₄ (średnia z 4 oznaczeń), a w gazie z serii o zawartości 0,3 g/gsmo fenitrotionu tylko 38,2% metanu (średnia z 3 oznaczeń).

Jak wynika z danych zawartych w tabeli 3 w gazie fermentacyjnym (w seriach z dodatkiem owadofosu i fenitrotionu) pojawił się siarkowódór, co jest prawdopodobnie spowodowane obecnością bakterii siarkowych. Tworzenie się siarkowodoru jest niewątpliwie związane również z obecnością w cząsteczce fenitrotionu atomu siarki w wiązaniu P=S.

W analizowanym przypadku, toksyczność siarkowodoru potęgował niski odczyn wynoszący 6,57 pH.

Pomimo wyraźnego zahamowania procesu fermentacji rozkład fenitrotionu był nadal wysoki i wynosił 95,3%.

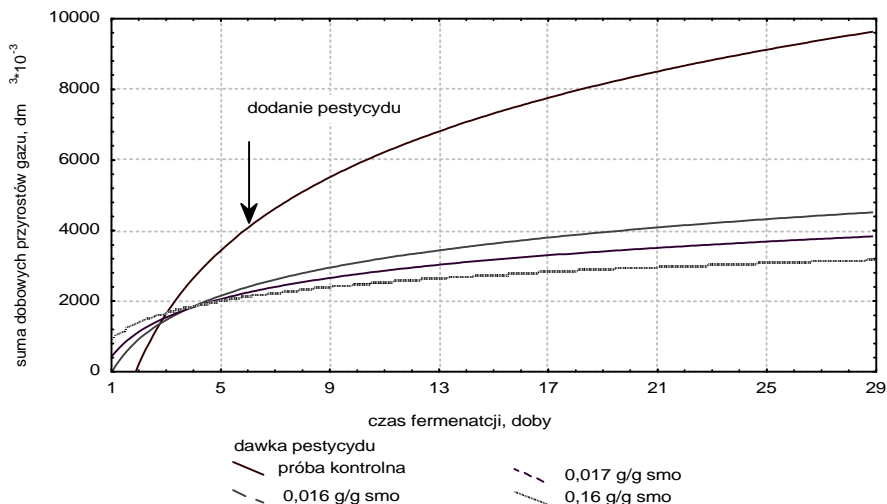
Zastosowane w badaniach wysokie dawki fenitrotionu 1,25 oraz 2,42 g/gsmo, spowodowały całkowite zablokowanie metanogenezy już w pierwszej dobie po dodaniu pestycydu.

Rozkład fenitrotionu w tych próbach był nadal wysoki i wynosił odpowiednio 85,1 i 75,3%. Świadczy to o relatywnie wysokiej aktywności bakterii fermentacyjnych, a także o dużej podatności tego związku na degradację w środowisku beztlenowym.

4.2 Wpływ owadofosu 50 na proces fermentacji metanowej

Pierwsze objawy hamowania procesu fermentacji metanowej wystąpiły w doświadczeniu, w którym zastosowano dawkę preparatu wynoszącą 0,01 gsa/gsmo. Całkowita produkcja gazu obniżyła się o 15%, ale średnia wydajność gazu dobrze korespondowała z próbą kontrolną i wynosiła 412 dm³/kgsmo (tabela 2). Silne objawy hamowania procesu fermentacji wystąpiły w serii z zawartością 0,016 gsa/gsmo owadofosu. Całkowita produkcja gazu wynosiła już tylko 30% w porównaniu z próbą kontrolną, a średnia wydajność zaledwie 116 dm³/kgsmo (tabela 2). Stężenie kwasów lotnych przekroczyło wartości ekstremalne dla procesu fermentacji metanowej [4] i wynosiło 2420 mg/dm³ przy odczynie 6,58 pH. Zgodnie z propozycją Maliny [4], dawkę owadofosu na poziomie 0,016 gsa/gsmo należy uznać za dawkę toksyczną. Interpretację graficzną przebiegu zależności sumy dobowych przyrostów gazu podczas fermentacji osadów w obecności owadofosu przedstawiono na rysunku 7.

We wszystkich seriach stopień rozłożenia fenitrotonu był wysoki i wyniósł 99,4÷92,5%. Zaburzenia w przebiegu procesu fermentacji znalazły także odzwierciedlenie w pogarszaniu się jakości gazu fermentacyjnego. W piątym dniu po dodaniu 0,01 gsa/gsmo owadofosu zawartość metanu w gazie fermentacyjnym uległa obniżeniu do 42,8% (72,6%-próba kontrolna) – tabela 3. Pojawienie się w gazie fermentacyjnym siarkowodoru (2,6%), może potwierdzać obecność bakterii siarkowych.



Rys. 7. Suma dobowych przyrostów gazu podczas fermentacji osadów w obecności owadofosu

Fig. 7. Sum of daily gas production during digestion processes of sludge containing owadofos

Tabela 2. Parametry charakteryzujące przebieg procesu fermentacji metanowej osadów w obecności owadofosu**Table 2.** Parameters characterizing the progress of methane digestion of the sludge in the presence of owadofos

Parametry procesu	Zawartość owadofosu, gsa/gsmo				
	Próba kontrolna	0,010	0,016	0,027	0,16
Całkowita produkcja gazu (obliczona od wprowadzenia pestycydu), $\text{dm}^3 \cdot 10^{-3}$	7234,0	5183,0	2096,0	777,0	893,0
Całkowita produkcja gazu odniesiona do próby kontrolnej, %	100	85,4	28,8	10,7	12,3
Średnia wydajność gazu, $\text{dm}^3/\text{kg smo}$	438,4	412,8	115,9	30,5	28,3
Stężenie kwasów lotnych, $\text{mg CH}_3\text{COOH}/\text{dm}^3$	113,0	976,0	2420,0	2571,0	nb
Fenitroton pozostały w cieczy, mg/dm^3	-	0,151	0,340	13,623	nb
Fenitroton pozostały w osadzie, mg/dm^3	-	0,811	0,844	98,742	nb
Suma pozostałego fenitrotonu, mg/dm^3	-	0,962	1,184	112,36	nb
% usuwania fenitrotonu	-	99,4	99,5	92,5	nb

nb – nie badano

Tabela 3. Skład gazu fermentacyjnego – próby z fenitrotonem i owadofosem 50

Table 3. Composition of the digestion gas – test containing fenitrothion and owadofos 50

Doba po dodaniu pestycydu	Parametry gazu	Próba kontrolna	owadofos 0,01 gsa/gsmo	Fenitroton 0,015 g/gsmo	Fenitroton 0,18 g/gsmo	Fenitroton 0,3 g/gsmo
2	CH ₄ ,% CO ₂ ,% H ₂ ,% N ₂ ,% H ₂ S,% Wartość opałowa, KJ/Nm ³	73,6 12,5 5,5 2,2 0,4 26379	47,9 18,9 12,4 15,8 2,6 –	79,2 14,1 1,6 2,6 0,9 29185	68,2 18,6 2,5 9,4 0,9 26802	37,5 29,1 11,3 9,4 1,2 13255
5	CH ₄ ,% CO ₂ ,% H ₂ ,% N ₂ ,% H ₂ S,% Wartość opałowa, KJ/Nm ³	72,6 16,9 3,5 3,2 – 26004	42,8 17,6 15,6 10,3 2,2 16727	76,3 17,2 1,5 1,6 0,8 30385	69,5 16,4 2,6 4,3 1,5 27998	38,2 32,1 14,9 7,1 1,4 13836
9	CH ₄ ,% CO ₂ ,% H ₂ ,% N ₂ ,% H ₂ S,% wartość opałowa KJ/Nm ³	66,6 20,1 9,1 4,2 – 26430	37,6 44,2 10,1 8,0 nb 13255	78,2 11,3 2,5 1,0 – 28470	59,6 33,2 2,7 2,0 2,1 21581	29,4 39,2 20,0 2,0 2,1 9923
12	CH ₄ ,% CO ₂ ,% H ₂ ,% N ₂ ,% H ₂ S,% wartość opałowa KJ/Nm ³	66,8 19,5 9,5 3,2 – 26432	zbyt mała ilość gazu, niemożliwe pobranie próby	74,1 24,1 1,3 – – 29226	53,8 26,4 9,9 2,1 2,0 20578	zbyt mała ilość gazu, niemożliwe pobranie próby

4.3 Biodegradacja fenitrotonu w procesie fermentacji metanowej

W dostępnej literaturze brak jest informacji dotyczących biodegradacji fenitrotonu w środowisku beztlenowym, właściwym dla fermentacji metanowej. W przypadku związków fosforoorganicznych, rozszczepienie cząsteczki pestycydu prowadzące do zmniejszenia toksyczności, jest możliwe w warunkach beztlenowych [2,4]. Grupy etylowe i metylowe w cząsteczce, w wyniku np. demetylacji i hydrolizy estrów karboksylowych są przypuszczalnie substratem bakterii najpierw octano – a następnie metanogennych [1,2,3,6]. Należy więc przypuszczać, że rozkład pestycydów w warunkach współpracy bakterii beztlenowych może zachodzić intensywniej niż w warunkach tlenowych [3].

Na podstawie analizy chromatograficznej pozostałości badanego insektycydu w próbkach osadów po procesie fermentacji, należy wnioskować, że stosowany w badaniach insektycyd ulegał degradacji w warunkach anaerobowych. Skuteczność usuwania fenitrotonu podano w tabeli 4.

Tabela 4. Skuteczność usuwania fenitrotonu w procesie fermentacji metanowej
Table 4. Effectiveness of fenitrothion degradation in the methane digestion process

Fenitroton		Owadofos 50	
Zawartość początkowa	Stopień usuwania ¹⁾	Zawartość początkowa	Stopień usuwania
g/gsmo	%	gsa/gsmo	%
$5 \cdot 10^{-5}$	98,7	0,010	99,4
$3 \cdot 10^{-4}$	99,9	0,016	99,5
$6 \cdot 10^{-4}$	99,9	0,027	92,5
$3 \cdot 10^{-3}$	99,9	0,160	nb
$6 \cdot 10^{-3}$	98,2		
0,03	96,7		
0,04	98,1		
0,06	98,9		
0,18	98,8		
0,30	95,3		
0,60	82,7		
1,25	85,1		
2,42	75,3		

nb – nie badano,

¹⁾ – stopień usuwania obliczono na podstawie zawartości początkowej i pozostałości fenitrotonu w próbkach po procesie fermentacji

Biocenoza beztlenowa wykazywała wysoką tolerancję na doprowadzane dawki fenitrotonu. Uzyskany w badaniach stopień rozkładu był bardzo wysoki i dla dawek nietoksycznych sięgał 99,9%. Wraz ze wzrostem dawki fenitrotonu (chemicznie czystego jak również owadofosu) nieznacznie obniża się stopień jego rozkładu. Mimo wyraźnego załamania metanogenezy w seriach o dawkach powyżej 0,18 g/gsmo fenitrotonu oraz 0,016 gsa/gsmo owadofosu, rozkład tego związku był nadal wysoki, a przyczyn niskiej trwałości należy upatrywać w reakcjach hydrolizy i demetylacji zachodzących w środowisku anaerobowym, które doprowadzają do rozkładu i jednocześnie obniżają aktywność toksyczną tego związku. Pojawienie się siarkowodoru w gazie fermentacyjnym (tabela 3) wskazuje jednak na reakcje, w wyniku których w układzie pojawiają się związki siarki. Tymi reakcjami są przedstawione na rysunku 4 reakcje rozszczepienia wiązania *P-S*.

Analiza chromatograficzna pozostałości insektycydów w osadach po procesie fermentacji potwierdziła hipotezę, że pestycydy kumulują się w osadach. We wszystkich próbkach stwierdzono, że pozostałości pestycydów występowały w osadach, natomiast tylko niewielkie ilości wykrywano w cieczy nadosadowej (tabele 1 i 2).

Możliwe przemiany fenitrotonu w warunkach tlenowych i w warunkach beztlenowych (druk czerwony) przedstawiono na rysunku 4 [3]. Uzyskany w przeprowadzonych badaniach wysoki stopień degradacji w warunkach fermentacji metanowej związków z grupy insektycydów fosforoorganicznych, może stanowić potwierdzenie przypuszczeń innych autorów [3,6] co do możliwości rozkładu pestycydów w procesach beztlenowych, a zatem może stanowić element nowości w obszarze przemian pestycydów w środowisku.

5. Wnioski

- Inhibycyjny wpływ na proces fermentacji metanowej chemicznie czystego fenitrotonu jak również fenitrotonu jako substancji aktywnej w produkcie handlowym o nazwie owadofos płynny 50, powodował zmiany podstawowych parametrów procesu jak: spadek produkcji i wydajności gazu fermentacyjnego, wzrost stężenia lotnych kwasów tłuszczowych, czy też spadek odczynu w porównaniu z serią kontrolną.
- Dawka fenitrotonu chemicznie czystego, która wywołała pierwsze objawy inhibicji procesu fermentacji wynosiła 0,18 gs/gsmo. Dawka inhibycyjna fenitrotonu w preparacie handlowym owadofos była dziesięciokrotnie niższa i wynosiła 0,016 gsa/gsmo.

- Fenitroton zarówno w postaci chemicznie czystej, jak również jako substancja aktywna preparatu użytkowego charakteryzuje się bardzo niską persistencją w środowisku beztlenowym i w obu przypadkach ulega biodegradacji o czym świadczy wysoki stopień jego rozkładu.
- Zaburzenia w przebiegu procesu fermentacji znalazły także odzwierciedlenie w pogorszeniu się składu gazu fermentacyjnego, przy czym wyraźniej te niekorzystne zmiany występowały w przypadku preparatu handlowego.
- Przyczyn niskiej trwałości tego związku należy upatrywać w reakcjach hydrolizy i demetylacji zachodzących w środowisku anaerobowym. Pojawienie się siarkowodoru w gazie fermentacyjnym jest niewątpliwie związane z rozszczepieniem wiązania P-S w cząsteczce tego związku.

Literatura

1. **Sadecka Z.:** *Toksyczność i biodegradacja insektycydów w procesie fermentacji metanowej osadów ściekowych*. Monografia. Redakcja Wydawnictw Naukowo-Technicznych. Uniwersytet Zielonogórski. Zielona Góra 2002.
2. **Róžański L.:** *Metabolizm, degradacja i toksyczność pestycydów. I – Insektycydy fosforoorganiczne*. Wiadomości Chemiczne. 10÷12, PWN. Warszawa 1982.
3. **Róžański L.:** *Przemiany pestycydów w organizmach żywych i środowisku*. PWRiL, Warszawa 1992.
4. **Malina Jr. J. F., Pohland F.G.:** *Desing of Anaerobic Processes for the Treatment of Industrial and Municipal Wastes*. Vol. 7. Technomic Publishing AG. Lancaster-Basel. p. 2÷85. 1992.
5. **Sadecka Z.:** *Biodegradation of insecticides in methane digestion of sludge*. International Conference on Sludge Management. Wasterwater Sludge Waste Or Resource?. Częstochowa. p.172÷179. 1997.
6. **White-Stevens R.:** *Pestycydy w środowisku*. PWRiL. Warszawa 1977.

Toxicity and Degradation of Fenitrothion in Methane Digestion of Wastewater Sludge

Abstract

Usually, heavy metals are included in the group of substances exerting a toxic effect on the anaerobic digestion, whereas a large group of organic microelements is neglected, such as: growth enhancing additives to fodder, disinfectants, disinsection agents, therapeutic agents, antibiotics or crop protection products. These compounds subjected to anaerobic sludge digestion may inhibit the process, or even lead to its collapse.

In the group of compounds which influence on the fermentation process is not recognized well are the crop protection products, such as pesticides, which are undoubtedly useful but at the same time harmful to the environment. Their common use and the vast area of their potential usage resulted in the fact that they have spread to almost all elements of the environment.

So far, their presence in sewage and sludge has not been studied in detail.

Research on the effect of selected pesticides on the processes of biological wastewater and sludge treatment has shown that these compounds inhibit the process of aerobic biodegradation, and their susceptibility to decomposition in the anaerobic environment is limited.

An attempt was made to study the effect of pesticides on the methane digestion of sludge and to check their persistence in such environment.

The research proved that representatives of insecticides from the group of phosphoorganic compounds can be toxic to anaerobic biocenosis.

The toxic contents determined for the active substance, chemically pure, were on the following level: 300.18 gas/gdm for fenitrothion (where: gas = gram of active substance, gdm = gram of dry matter).

For the commercial product the toxic concentrations is following: owadofos 50 (fenitrothion) – 0.016 gas/gdm.

It was shown in the study in question, that pesticides from the group of phosphoorganic compounds are subject to anaerobic biodegradation. The degree of decomposition for fenitrothion was 75.3÷99.9%.

This confirms the low persistence of the compounds in anaerobic conditions as well as develops and supplements the knowledge on the change of pesticides in the environment.

By means of indirect measuring methods (dosage of toxic substances, changes in methane digestion parameters, changes in the contents of biogas) it was shown that metabolism of the compounds leads to their detoxication,

Anaerobic biocenosis is highly tolerant to fenitrothion content. The reasons of a low stability of the compound shall be accounted for by the reactions of hydrolysis and demethylation proceeding in the anaerobic environment. The presence of hydrogen sulfide in the sewage gas is undoubtedly connected with the cleavage of the P-S bonding in the particle of this compound.