

Wykorzystanie nowych rodzajów węgla aktywnych w procesie usuwania mikrozanieczyszczeń pestycydowych z wody

*Katarzyna Ignatowicz
Politechnika Białostocka*

1. Wstęp

Pestycydy, będące związkami toksycznymi (kancerogennymi, teratogennymi, embrionotoksycznymi, mutagennymi), wykryto we wszystkich rodzajach wody krążącej w przyrodzie: w opadach atmosferycznych, wodach powierzchniowych i podziemnych. W wielu krajach podjęto specjalne programy badawcze, które mają na celu ograniczenie oddziaływania pestycydów na wody do spożycia. Obecność pestycydów w wodach naturalnych takich krajów, jak: USA, Kanada, Węgry, Indie, Rosja, Niemcy, Grecja, Francja, Szwajcaria, Polska, a także w Morzu Bałtyckim i Morzu Północnym była wielokrotnie udowodniona [1÷9]. Ostatnie lata przyniosły wzrost stężeń związków z grupy fenoksy kwasów. Niepokojący jest fakt, że związki te coraz częściej wykrywane są w płytkich, a nawet głębokich wodach podziemnych. Stężenia w wodach powierzchniowych, oznaczanych pestycydów w Polsce sięgają rzędu 290 µg/l. Najczęściej i w największych ilościach wykrywane są następujące związki: lindan, nie stosowany od wielu lat DDT, simazina i atrazyna, chlorofenwinfos i fenitrotion, 2,4-D, MCPA i MCPP. O obecności pestycydów w wodach powierzchniowych na terenie Żuław Wiślanych wielokrotnie pisała Żelechowska i Makowski [8, 9]. Badania własne potwierdziły obecność herbicydów grupy fenoksy kwasów (2,4-D, MCPA, MCPP) także w wodach powierzchniowych regionu północno-wschodniego.

2. Materiał i metody badań

Badania nad usuwaniem herbicydów z wody i ścieków metodami fizykochemicznymi oraz biologicznymi prowadzono od 1996 roku (m.in. w ramach pracy własnej nr W/IIŚ/22/04). W niniejszej publikacji przedstawione zostaną wyniki badań dotyczące porównania przydatności wybranych węgla granulowanych produkowanych przez Zakład Produkcyjny GRYFSKAND Sp. z o.o. w Hajnówce w procesie detoksykacji herbicydów fenoksyoctowych. Do doświadczeń zastosowano następujące sorbenty węglowe, których wskaźniki fizykochemiczne podano w tabeli 1:

- NP-5 – produkowany ze skorup orzechów kokosowych przez aktywację parą wodną. Jest to wysokiej klasy węgiel stosowany do adsorpcji z fazy ciekłej i gazowej. Charakteryzuje się dużą powierzchnią właściwą w porównaniu do innych węgli aktywnych;
- WD-extra – otrzymywany z pyłu węgla kamiennego i lepiszcza poprzez wyprasowanie cylindrycznych granул, a następnie ich suszenie, karbonizowanie i aktywację parą wodną. Przeznaczony jest do uzdatniania wody pitnej w dużych stacjach uzdatniania wody, jak również w małych instalacjach filtrów i kontenerów. Producent podaje, że węgiel ten dobrze usuwa z wody zanieczyszczenia organiczne, detergenty, pestycydy, smak, zapach i chlor.

Tabela 1. Charakterystyka zastosowanych węgli aktywnych

Table 1. Characteristics of active carbons

Wskaźnik	WD-extra	NP-5
Gęstość nasypowa, [g/l]	390÷415	450÷500
Uziarnienie, [mm]	1÷1,5	0,75÷1,2
Powierzchnia właściwa, [m ² /g]	950÷1050	1200÷1300
Sumar. objętość porów, [cm ³ /g]	0,85÷0,95	min. 0,7
Adsorpcja jodu, [mg/g]	900÷1000	1390
Zdolność dechloracji, [cm]	4÷5	5÷8
Wytrzymałość mechaniczna, [%]	90	94÷96

2.1. Metody analityczne

Podczas prowadzonych badań zastosowano herbicyd fenoksyoctowy – kwas MCPA występujący w preparatach handlowych Chwastoxach. MCPA oznaczano:

- metodą chromatografii cienkowarstwowej TLC wg PN-73/C-04608/09,10. Oznaczenie to prowadzono na płytkach silika żel 60 F 254; chromatogramy rozwijano w mieszaninie złożonej z benzenu, kwasu octowego i eteru naf-

towego w stosunku 5:2:13 i wywoływano w świetle UV. Rozwijanie chromatogramów zachodziło w poziomych komorach DS-II-20X20 firmy CHROMDES z Lublina [10, 11],

- metodą chromatografii cieczowej HPLC metodą Di Corcia i Marchetti (1992, Environ. Sci. & Technol. 26, 66÷74). Po elucji i zateżeniu ekstraktu MCPA oznaczano techniką wysokociśnieniowej chromatografii cieczowej w układzie faz odwróconych RP. Warunki chromatografowania były następujące: detektor matrycowy PDA-UV, długość fali 230 nm, kolumna Alltima C18 150x4,6 mm 5 µm, fazy ruchome A i B mieszanina 0,17% kwasu ortofosforowego, metanolu HPLC i acetonitrylu HPLC, nastryk 100 µl, przepływ fazy ruchomej 1 cm³/min, czas przebiegu 40 minut [12].

2.2. Badania adsorpcji w układzie porcjowym

Badania porównawcze prowadzono według receptury amerykańskiej firmy Chemviron Carbon [13]. Sproszkowane węgle granulowane suszono w piecu przez 4 godziny w temperaturze 150°C. Przygotowany roztwór roboczy wytrząsano przez 4 godziny w kolbach stożkowych z następującymi odważkami węgla: 0,01; 0,02; 0,05; 0,1; 0,25; 0,5 i 1,0 g, a następnie pozostawiano do odstania 24 godziny. Zastosowany roztwór wodny SOR zawierał 143 mg MCPA. Oczyszczany roztwór przesączano przez sącdek bibułowy w celu oddzielenia drobin węgla. Z wyników pomiarów obliczono ilość zasorbowanej substancji. Do opisu matematycznego sorpcji statycznej wykorzystano funkcję w postaci równania Freundlicha $A=kc^{1/n}$ [12, 13].

2.3. Sorpcja w układzie przepływowym

Sorpcję prowadzono na kolumnach węglowych o średnicy 25 mm i wysokości czynnej 250 mm. Oczyszczany roztwór doprowadzany był do warstwy rozprowadzającej filtrów za pomocą pompki perystaltycznej. Przepływ przez złoża następował w sposób grawitacyjny. Badania prowadzono w temperaturze około 16-18°C przy obojętnym odczynie roztworu roboczego, którego stężenie wynosiło 48,7 µg MCPA. Doświadczenia prowadzono metodą przepływową przy stałym dopływie roztworu roboczego na kolumny z obciążeniem hydraulicznym od 3,32 do 24,6 m³/m²h.

3. Wyniki badań i dyskusja

Uzyskane wyniki badań przedstawiono na rysunku 1 i 2 oraz w tabelach 2÷4. Charakterystyka zastosowanych węgli (tabela 1) wskazuje, że NP-5 ma większą powierzchnię właściwą, mniejsze uziarnienie oraz większą gęstość nasypową. Potencjalnie można sądzić, iż będzie on wykazywał większą pojem-

ność sorpcyjną w stosunku do sorbowanych zanieczyszczeń. Proces sorpcji statycznej opisano równaniem Freundlicha (stałe k i $1/n$ wyznaczono metodą najmniejszych kwadratów za pomocą pakietu statystycznego Statistica) odpowiednio dla węgla WD-extra $A = 9,155 c^{0,629}$ przy współczynniku korelacji $R=0,891$ oraz dla węgla NP-5 $A = 8,656 c^{0,9}$ przy współczynniku korelacji $R=0,963$. Na podstawie izoterm adsorpcji można stwierdzić, że proces usuwania MCPA lepiej zachodzi na węglu typu NP-5. W zakresie niskich stężeń równowagowych $0,01 \div 1,0$ mg/l węgiel WD-extra efektywniej sorbował badany herbicyd, jednak przy stężeniach $1,0 \div 143$ mg/l znacznie lepszym okazał się węgiel typu NP-5.

Wyniki uzyskane podczas usuwania herbicydu metodą sorpcji dynamicznej podano w tabeli 4. W procesie tym także lepszym sorbentem okazał się węgiel kokosowy NP-5. Usuwanie kwasu fenoksyoctowego skuteczniej zachodziło na NP-5. W zakresie obciążeń technologicznych od $3,32$ do $10,0$ m³/m²h w filtracie po kolumnie wypełnionej sorbentem kokosowym zostały spełnione zalecane normy wody do spożycia i stężenie MCPA nie przekroczyło $0,1$ µg/l. Także suma substancji pestycydowych w odcieku nie przekroczyła $0,5$ µg/l. W przypadku kolumny z węglem WD-extra przy obciążeniu $8,2$ m³/m²h nie wykryto w odpływie z filtra herbicydów, zaś już przy 10 m³/m²h ilość MCPA wynosiła 2 µg/l, co nie spełnia dopuszczalnych stężeń pestycydów w wodzie bytowo-gospodarczej.

Tabela 2. Parametry oczyszczanej wody metodą sorpcji statycznej

Table 2. Parameters of water treated with static sorption

Lp.	Dawka sorbenta [mg/0,1 l]	Substancja aktywna		
		Stężenie w roztworze po sorpcji Crów [mg/l]	Efekt usunięcia E [%]	Pojemność sorpcyjna A [mg/g]
1	0,00	143,0	0,00	0,00
2	0,01	120,0	16,08	230,00
3	0,02	110,0	23,08	165,00
4	0,05	90,0	37,06	106,00
5	0,10	40,0	72,03	103,00
6	0,25	10,0	93,01	53,20
7	0,50	0,0	100,00	28,60
8	1,00	0,0	100,00	14,30

Źródło: badania własne

Tabela 3. Parametry oczyszczanej wody metodą sorpcji statycznej**Table 3.** Parameters of water treated with static sorption

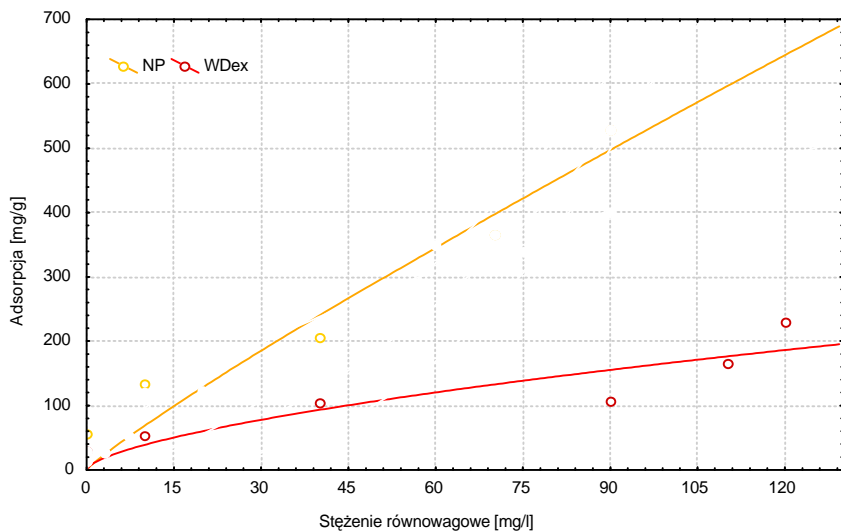
Lp.	Dawka sorbenta [mg/0,1 l]	Substancja aktywna		
		Stężenie w roztworze po sorpcji Crów [mg/l]	Efekt usunięcia E [%]	Pojemność sorpcyjna A [mg/g]
1	0,00	143,0	0,00	0,00
2	0,01	90,0	37,06	530,00
3	0,02	70,0	51,05	365,00
4	0,05	40,0	72,03	206,00
5	0,10	10,0	93,01	133,00
6	0,25	0,0	100,00	57,20
7	0,50	0,0	100,00	28,60
8	1,00	0,0	100,00	14,30

Źródło: badania własne

Tabela 4. Zawartość herbicydów w wodzie oczyszczanej metodą sorpcji dynamicznej**Table 4.** The quantity of herbicides in water treated with dynamic sorption

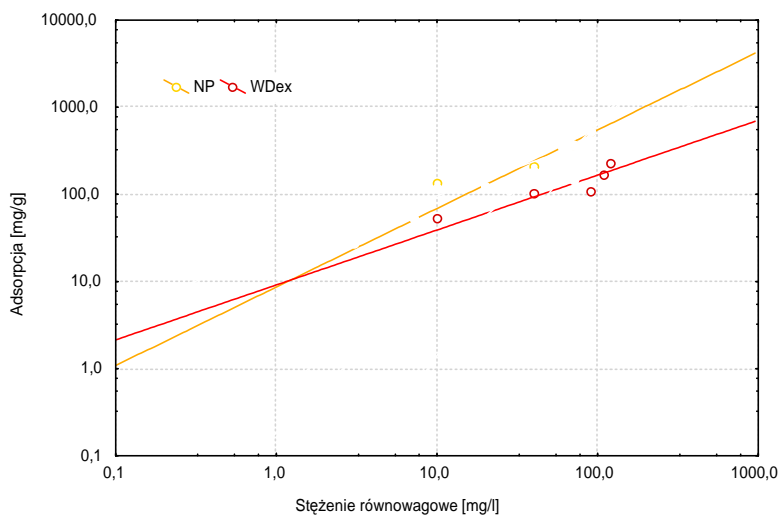
Obciążenie hydrauliczne [m ³ /m ² h]	WD-extra		NP-5	
	MCPA	dikamba	MCPA	dikamba
	[μg/l]			
0,0	48,7	3	48,7	3
3,32	pgo	pgo	pgo	pgo
5,1	pgo	pgo	pgo	pgo
8,2	pgo	pgo	pgo	pgo
10,0	2	pgo	pgo	pgo
12,3	3	pgo	1	pgo
14,3	7	pgo	2	pgo
18,5	7	1	4	pgo
21,0	8	1	5	1
24,6	9	1	5	1

Pgo – poniżej granicy oznaczalności



Rys. 1. Izotermi adsorpcji Freundlicha kwasu MCPA z roztworu wodnego na węglach aktywnych

Fig. 1. Freundlich adsorption isotherms of MCPA acid from water solution on active carbons



Rys. 2. Izotermi adsorpcji kwasu MCPA z roztworu wodnego na węglach aktywnych przedstawione metodą Freundlicha

Fig. 2. Adsorption isotherms of MCPA acid from water solution on active carbons presented according to Freundlich method

4. Podsumowanie

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że możliwe jest usuwanie pestycydów metodą sorpcji na węglach aktywnych. Proces usuwania kwasu fenoksyoctowego MCPA oraz dikamby zachodził efektywnie na obu badanych sorbentach. Większą skuteczność wykazał węgiel kokosowy NP-5, który charakteryzuje się lepszymi parametrami jakościowymi. Jednak sorpcja dynamiczna na kolumnach węglowych zachodziła w porównywalnym stopniu także na węglu WD-extra, który jest zdecydowanie tańszym i częściej stosowanym w praktyce sorbentem. Wzrost prędkości przepływu przez złożę i skrócenie czasu kontaktu oczyszczonego roztworu z sorbentem powoduje zwiększenie pozostałego stężenia herbicydu w odpływie.

Literatura

1. **Croll B.T.:** *Pesticides in surface waters and groundwaters*. „Journal of the Institution of Water and Environmental Management” 1991 v. 5 nr 4.
2. **Foster S.S.D., Chilton P.J., Stuart M.E.:** Mechanisms of groundwater pollution by pesticides, *Journal of the Institution of water and Environmental Management* 1991 v. 5, nr2.
3. **Jankowska M.:** *Występowanie pestycydów w wodach naturalnych*. „Ochrona Środowiska” 1998 nr 1.
4. **Rózański L.:** *Przemiany pestycydów w organizmach żywych*. PWRiL, Warszawa 1992.
5. **Schulhof P.:** *Pesticides in water: a real problem or not?* „PCM Ponts et chaussées et mines”. 1990 v. 88 nr 11.
6. **Witczak S., Adamczyk A.:** *Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych i metod ich oznaczania*. Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa 1995.
7. **Żelechowska A.:** *Ocena zagrożenia pestycydowego wody do picia*. „Ochrona Środowiska” 1993 nr 4.
8. **Żelechowska A., Makowski Z.:** *Monitoring pestycydów w wodach powierzchniowych*. Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa 1993.
9. **Żelechowska A., Makowski Z.:** *Pestycydy w wodach rzek o zlewniach rolniczych zasilających Zatokę Gdańską*. GWiTS 1990 nr 2÷3.
10. *Manual of Pesticide Residue Analysis. Pesticides Commission*. DFG Deutsche Forschungsgemeinschaft, 1987, v. I-II
11. Polska Norma PN-73/C-04608/09. Woda i ścieki. Badania zawartości pestycydów. Oznaczanie 2,4-D, MCPA, mekopropu i dichloropropu metodą chromatografii cienkowarstwowej.
12. **Ignatowicz-Owsieniuk K., Skoczko I.:** *Dependence of sorption of phenoxyacetic herbicides on their physico-chemical properties*. Polish Journal of Environmental Studies. Vol. 11, No. 4, 2002, s. 339÷344.
13. *Laboratory Brochure by Applications Engineers Chemviron Carbon*. Pensylwania 1991.

Application of New Kinds of Active Carbons in the Process of Pesticide Microcontamination Removal from Water

Abstract

Pesticides, toxic compounds (cancerogenic, teratogenic, embryotoxic, mutagenic), were determined in all kinds of water circulating in nature: in atmospheric precipitation, surface and underground waters. Special research programs which are aimed at limiting the influence of pesticides on waters for consumption were taken in many countries. The last years brought the increase in concentrations of compounds belonging to phenoxy acids group. These compounds are more and more often determined in shallow and even in deep underground waters. Author's research also confirmed the presence of herbicides belonging to phenoxy acids group (2,4-D, MCPA, MCPP) also in surface waters of north-eastern region of Poland.

This paper present results of research concerning comparison of usefulness of selected granulated carbons produced by GRYFSKAND Ltd. Plant in Hajnówka in the process of the detoxification of phenoxyacetic herbicides. Following carbon sorbents were used in this research: NP-5 – produced from shells of coconuts and WD-extra – obtained from the hard coal dust.

MCPA acid – phenoxyacetic herbicide occurring in commercial preparations – Chwastox was used during conducted examinations. MCPA was determined using the method of the thin-layered chromatography TLC and the method of liquid chromatography HPLC.

Comparative examinations in the batch arrangement were conducted according to the American company Chemviron Carbon. An amount of absorbed substance was calculated from results of measurements. For the mathematical description of static sorption a function in the form of Freundlich equation $A = k \cdot c^{1/n}$ was used.

The sorption in the flow arrangement was conducted on carbon columns with 25 mm diameter and active height of 250 mm. Experiments were conducted using flow method with constant inflow of working solution to the columns with hydraulic load of $3.32 \div 24.6 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$.

On the basis of obtained results it is possible to state that removal of pesticides with the method of sorption on active carbons is possible. The process of phenoxyacetic acid MCPA and dikamb removal was effective on both examined sorbents. NP-5 coconut coal which is characterized by better qualitative parameters, showed better effectiveness. However the dynamic sorption on carbon columns was running on the comparable level also on WD-extra carbon which is definitely cheaper and more often applied sorbent in practice. Increase in the speed of the flow through the bed and shortening the contact time of treated solution with the sorbent is causing the increase in concentration of remaining herbicide in the outflow.