

Tomasz SUPONIK, Ewa ZABŁOCKA-GODLEWSKA
Politechnika Śląska, Gliwice

FITOTOKSYCZNOŚĆ ZANIECZYSZCZONYCH FENOLAMI WÓD PODZIEMNYCH JAKO OCENA SKUTECZNOŚCI PRZEPUSZCZALNEJ BARIERY AKTYWNEJ

Streszczenie. W artykule oceniono funkcjonowanie przepuszczalnej bariery aktywnej (PRB) z węglem aktywnym w rejonie wybranego składowiska odpadów przemysłowych. Wykonano badania symulacyjne przy użyciu programu Visual MODFLOW. W technologii PRB zanieczyszczenia usuwane są bezpośrednio w warstwie wodonośnej poprzez przepływ skażonego strumienia wód podziemnych przez barierę aktywną, wypełnioną odpowiednim materiałem aktywnym.

Skuteczność zastosowanej technologii określono na podstawie analiz chemicznych (ChZT i stężenie fenoli) oraz testów fitotoksyczności zanieczyszczonych fenolami wód podziemnych.

PHYTOTOXICITY OF GROUNDWATER CONTAMINATED WITH PHENOLS AS AN ASSESSMENT OF PRB PERFORMANCE

Summary. In this paper the assessment of Permeable Reactive Barrier (PRB) performance in the vicinity of a dumping site simulated using the Visual MODFLOW has been presented. In this technology contaminants are removed from an aquifer by the flow through a reactive barrier filled with an active material.

COD, fenol concentrations and phytotoxicity analyses of contaminated groundwater were used to evaluate the efficiency of the PRB with activated carbon as an active material.

1. Wprowadzenie

Do podstawowych źródeł zanieczyszczeń środowiska gruntowo-wodnego należą: składowiska odpadów komunalnych i przemysłowych, porty morskie i lotnicze, stacje paliw, zakłady przemysłu chemicznego, energetycznego, wydobywczego, rafinerie i przetwórnictwo ropy naftowej, rurociągi i magazyny ropy i gazu ziemnego, poligony wojskowe oraz

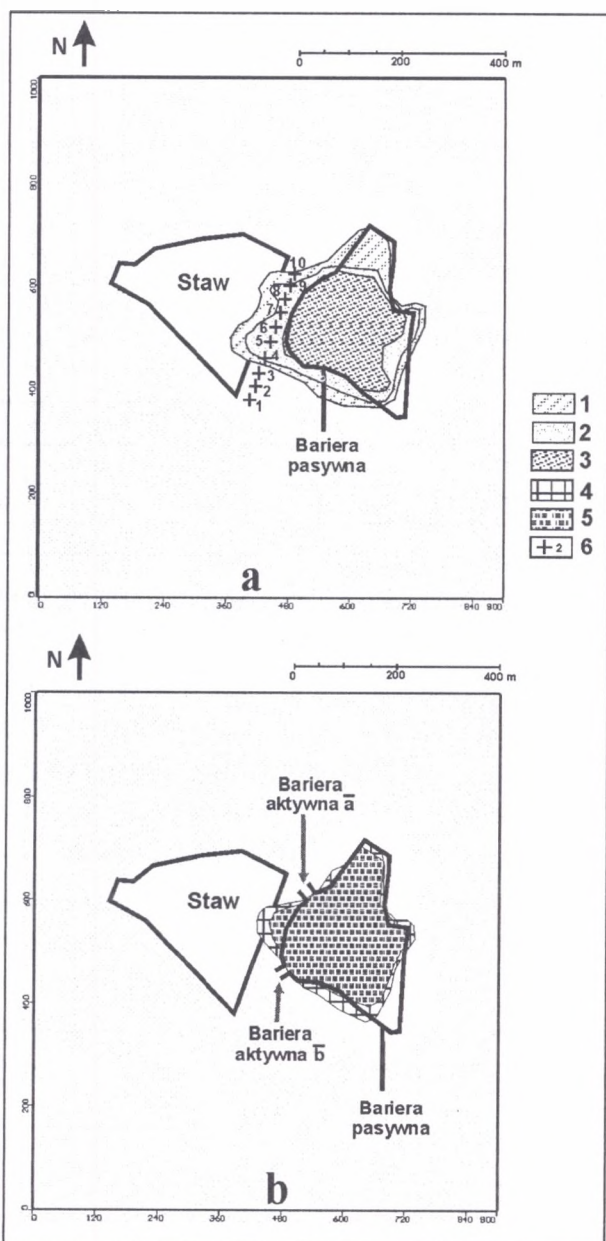
rolnictwo. Zanieczyszczenia wprowadzone z takich źródeł do gruntu mogą występować w strefie aeracji jako [13]:

- oddzielna faza,
- substancje zaadsorbowane na powierzchni ziaren mineralnych,
- faza lotna w powietrzu gruntowym,
- substancje rozpuszczone w wodzie.

Ostatnia z wymienionych grup zanieczyszczeń, czyli substancje rozpuszczone w wodzie, rozprzestrzeniają się w strefie aeracji razem z infiltrującą wodą w kierunku pionowym i osiągają zwierciadło wód podziemnych. Z tymi wodami zanieczyszczenia mogą następnie migrować na duże odległości, stwarzając zagrożenie dla zdrowia i życia ludzi. Takim przykładem jest przedstawiony w artykule obszar składowiska odpadów przemysłowych, znajdujący się na terenie jednego z miast województwa śląskiego. Wokół tego składowiska w latach 1993–1994 wykonano barierę pasywną, celem ograniczenia migracji zanieczyszczeń (głównie fenoli) poza teren składowiska. Przeprowadzone w 2001 roku badania wskazują jednak, iż w dalszym ciągu istnieje wyciek zanieczyszczeń poza ograniczony barierą pasywną obszar. Stężenia fenoli w miejscu wycieku osiągają wartość 862,4 mg/l [14]. Dopuszczalne stężenia fenoli zgodnie z rozporządzeniem wynoszą 0,1 mg/l [21].

W związku z niską skutecznością bariery pasywnej, podjęto się wykonania analizy możliwości zastosowania bariery aktywnej (lub kilku barier) na linii bariery pasywnej składowiska odpadów [12, 19]. Modelową barierę aktywną w tych warunkach utworzono przez otwarcie bariery pasywnej w takim miejscu, które zapewni maksymalną i skuteczną likwidację zanieczyszczeń. Badania symulacyjne działania bariery wykonano na modelu numerycznym obszaru składowiska odpadów, stosując do tego celu program *Visual MODFLOW 2.8* [12, 19], w celu oceny możliwości zastosowania barier aktywnych w warunkach rzeczywistych.

W wyniku przeprowadzenia wielokrotnych symulacji wykazano możliwość zastosowania dwóch barier aktywnych **a** i **b** [19], których lokalizacja została przedstawiona na rys. 1. Na rysunku tym przedstawiono ponadto wyniki symulacji rozkładu stężeń fenoli przed oraz po zastosowaniu barier aktywnych. Analizę porównawczą obu modeli wykonywano dla tych samych warunków czasowo-przestrzennych. W tabelicy 1 przedstawiono skuteczność usuwania fenoli oraz ich stężenia odczytane z piezometrów zlokalizowanych (w modelu) wzdłuż wschodniej linii brzegu stawu (rys. 1a) przed i po zastosowaniu barier aktywnych [12].



Rys. 1. Rozkład stężeń fenoli (uzyskany w wyniku modelowania numerycznego): a) przed, b) po zastosowaniu barier aktywnych. 1, 2, 3, 4, 5 – stężenia fenoli: 10–100 mg/l (1), 100–700 mg/l (2), >700 mg/l (3), 0,5–5 mg/l (4), >5 mg/l (5), 6 – piezometry [12]

Fig. 1. Plume of the phenols (created by numerical modelling): a) before, b) after applying gates. 1, 2, 3, 4, 5 – concentration of phenols: 10–100 ppm (1), 100–700 ppm (2), >700 ppm (3), 0,5–5 ppm (4), >5 ppm (5), 6 – piezometers [12]

Jak widać na rysunku 1b, pomimo zastosowania barier aktywnych **a** i **b**, w dalszym ciągu następuje niewielki wyciek zanieczyszczeń poza barierę pasywną. Wyciek ten występuje głównie pomiędzy barierami aktywnymi i wynika z przenikania zanieczyszczeń pod lub/i przez barierę pasywną. W obszarze wycieku zanieczyszczeń najwyższe stężenie fenoli (8,639 mg/l) zaobserwowano w piezometrze 7. Pomimo dużej skuteczności oczyszczania wynoszącej dla tego piezometru ok. 96,6 %, stężenia fenoli na poziomie 8 mg/l znacznie przekraczają wartość dopuszczalną 0,1 mg/l [21].

Tablica 1

Skuteczność oczyszczania i wyniki stężeń fenoli odczytane z piezometrów zlokalizowanych (w modelu) wzdłuż stawu (rys. 1a) przed i po zastosowaniu barier aktywnych [12]

wskaźnik, jednostka	nr piezometru									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
fenole, w mg/l przed zastosowaniem barier aktywnych	0,000	0,000	1,335	206,714	507,274	350,146	254,971	239,597	125,647	16,894
fenole, w mg/l po zastosowaniu barier aktywnych	0,000	0,000	0,038	0,084	0,316	4,425	8,639	7,013	0,024	0,24
skuteczność oczyszczania fenoli, %	-	-	97,2	99,9	99,9	98,7	96,6	97,0	99,9	98,6

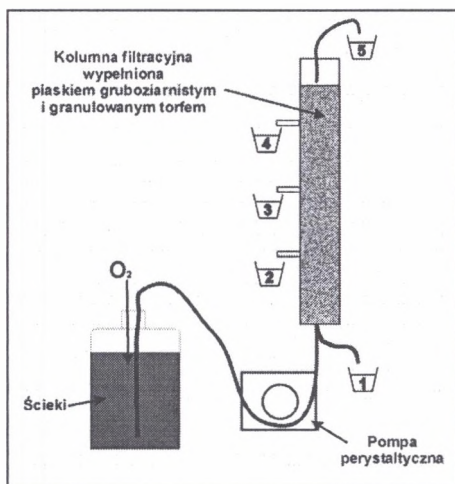
Obecność w środowisku zanieczyszczeń organicznych, takich jak fenole, węglowodory ropopochodne i inne, może powodować zaburzenia wegetacji roślin [7]. Liczne testy fitotoksyczności wykazały, że w obecności tych zanieczyszczeń może, w krytycznych warunkach, dochodzić nawet do wymierania roślin [7, 9]. Do oceny wpływu zanieczyszczeń organicznych na wzrost i rozwój roślin wyższych rekomendowane są trzy podstawowe testy fitotoksyczności: test na kiełkowanie nasion oraz test na wzrost korzenia i łodygi [9].

Celem badań było przeprowadzenie testów fitotoksyczności wód podziemnych zanieczyszczonych fenolami o stężeniu zbliżonym do wartości odczytanych z piezometru 7, tj. w miejscu wycieku zanieczyszczeń poza barierę pasywną po zastosowaniu modelowych barier aktywnych [12]. W celu uzyskania wód o zbliżonym składzie, jak w przypadku zanieczyszczonych wód podziemnych, zastosowano eksperymentalny układ umożliwiający uzyskanie warunków przepływu zbliżonych do panujących w badanej warstwie wodonośnej oraz odwzorowanie składu chemicznego wód podziemnych.

2. Metodyka badań

Do badań użyto szklanej kolumny filtracyjnej wypełnionej do wysokości 59 cm mieszaniną piasków gruboziarnistych i granulowanego torfu w proporcji objętościowej 8/2

(rys. 2). Kolumna filtracyjna posiadała trzy boczne punkty poboru ścieków 2, 3, 4, oddalone od siebie o 15 cm.



Rys. 2. Instalacja wykorzystana do uzyskania stężenia fenoli na poziomie ok 10 mg/l; 1, 2, 3, 4, 5 – punkty poboru ścieków

Fig. 2. Measuring place for achieving concentration of phenols equal to 10 ppm; 1, 2, 3, 4, 5 – sampling points

Badania polegały na przepuszczaniu przez kolumnę filtracyjną wód podziemnych (ścieków) pobranych z obszaru składowiska odpadów i poddawaniu ich procesom oczyszczania (procesom biodegradacji). Warunki panujące w kolumnie były tak dobrane, aby odwzorować naturalny charakter warstwy wodonosnej. Napowietrzanie ścieków odbywało się w systemie ciągłym za pomocą napowietrzacza akwaryjnego, w ilości zapewniającej korzystny bilans tlenowy dla wspomaganie naturalnych procesów biodegradacji.

W wyniku przeprowadzonych badań kolumnowych, w 5 punkcie poboru ścieków uzyskano stężenie fenoli nie przekraczające 10 mg/l, czyli odpowiadające wodom podziemnym w obszarze wycieku zanieczyszczeń (pomiędzy barierami aktywnymi – rys. 1b). Wyniki analiz chemicznych obejmujących pomiary stężeń fenoli [10] oraz ChZT [PN-74 C - 04578] w poszczególnych seriach badawczych fitotoksyczności dla 1 i 5 punktu poboru ścieków zestawiono w tabelicy 2.

Tabela 2

Stężenia fenoli oraz ChZT-ów dla 1 i 5 punktu poboru ścieków w seriach badawczych 1, 2, 3

nr poboru próbki	seria 1		seria 2		seria 3	
	fenole, mg/l	ChZT, mg O ₂ /l	fenole, mg/l	ChZT, mg O ₂ /l	fenole, mg/l	ChZT, mg O ₂ /l
1 punkt poboru ścieków	93,4	963	98,0	925	101,6	1112
5 punkt poboru ścieków	7,0	300	9,5	325	7,1	225

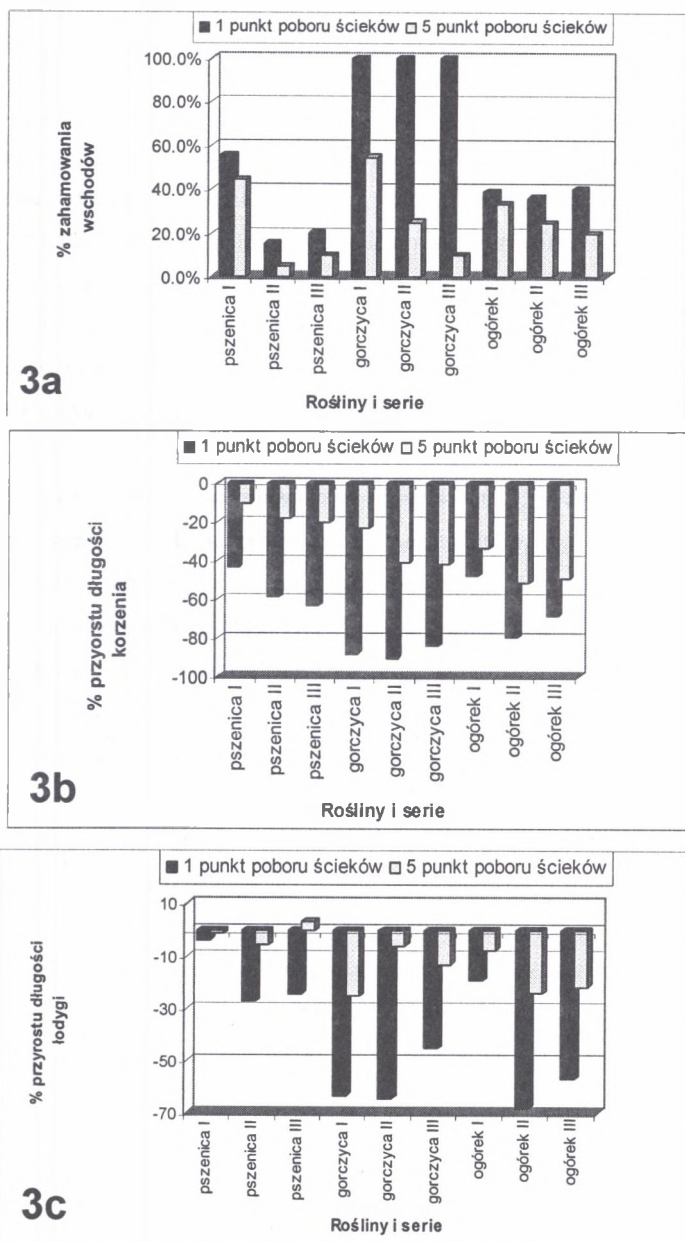
W celu określenia wpływu zanieczyszczonych wód podziemnych (fenolami o stężeniu ok. 10 mg/l) na dobra chronione, jakimi są rośliny, przeprowadzono testy fitotoksyczności wód podziemnych w odniesieniu do wybranych roślin jedno- i dwuliściennych. W celach porównawczych fitotoksyczność określono również dla wody destylowanej (kontrola) oraz dla ścieków surowych (pobrane w 1 punkcie poboru ścieków). Próby pobierano w trzech seriach – 1, 2, 3 – w tygodniowych odstępach. Wykorzystano trzy gatunki roślin: 2 rośliny dwuliścienne - gorczyca (*Sinapis alba L.*) i ogórek (*Cucumis sativus L.*) oraz należącą do jednoliściennych pszenicę (*Triticum spp.*). Dla każdego gatunku wykonano test na płytkach Petriego w 5 powtórzeniach. W tym celu na każdą płytkę z sączkiem bibułowym wprowadzono po 10 ml próbki (wody destylowanej oraz ścieków pobranych z 1 i 5 punktu poboru ścieków) i wysiano po 10 nasion. Po 5 dniach od momentu posiewu policzono liczbę wykiełkowanych nasion, a po 14 dniach od posiewu zmierzono długość łodygi i korzenia (z wyjątkiem gorzycy, w przypadku której do testów na przyrost długości korzenia i łodygi wykorzystano nasiona podkiełkowane na wodzie destylowanej ze względu na 100-procentową inhibicję ich wschodów w teście na kiełkowanie) [PN-ISO 11269-2, PN-ISO 11269-1].

3. Wyniki badań i dyskusja

Wyniki fitotoksyczności dla ścieków surowych (pobrane w 1 punkcie poboru) oraz ścieków po przejściu przez kolumnę (pobrane w punkcie 5) przedstawiono na rysunkach 3a (test na zahamowanie kiełkowania), 3b (test na zahamowanie przyrostu długości korzenia) oraz 3c (test na zahamowanie przyrostu długości łodygi).

Na podstawie przeprowadzonych testów stwierdzono, że wszystkie badane rośliny były wrażliwe na obecność zanieczyszczeń w próbkach. Najbardziej wrażliwym gatunkiem była gorczyca, w przypadku której dla ścieków surowych (1 punkt poboru ścieków) stwierdzono 100 % zahamowanie kiełkowania (rys. 3a). Zahamowanie przyrostu korzenia gorzycy w seriach od 1 do 3 wahało się w granicach 84,2–90,4 %, a łodygi od 45,2–64,1 % (rys. 3b, 3c). Mniej wrażliwym gatunkiem okazała się pszenica i ogórek, dla których zahamowanie kiełkowania w kolejnych seriach dla ścieków surowych wahało się odpowiednio w granicach 15,0–55,5 % i 36,2–40,0 % (rys. 3a). Zahamowanie przyrostu korzenia dla pszenicy mieściło się w granicach 43,4–63,2 %, a dla ogórka 47,9–79,8 % (rys. 3b). Ścieki działały inhibycyjnie

również na przyrost łodygi. Dla pszenicy wartości te mieściły się w granicach 3,6–27,2 %, a dla ogórka 18,9–68,1 % (rys. 3c).



Rys. 3. Wyniki fitotoksyczności dla badań na: a) zahamowanie kiełkowania, b) zahamowanie przyrostu długości korzenia, c) zahamowanie przyrostu długości łodygi

Fig. 3. The results of phytotoxicity for: a) germinate inhibition test, b) root growth inhibition test, c) stem growth inhibition test

W ściekach pobranych z odpływu z kolumny (5 punkt poboru ścieków) stwierdzono wyraźny spadek toksyczności. Przeprowadzenie testów na wschody wykazało, że toksyczność w seriach 1–3 w przypadku gorczycy przyjmowała wartości w zakresie 54,6–10,0 %, dla pszenicy 44,4–5,0 %, a dla ogórka 33,3–19,6 % (rys. 3a). Obniżenie toksyczności ścieków po ich przejściu przez kolumnę stwierdzono również w teście na zahamowanie przyrostu długości korzenia (rys. 3b). Również tu rośliną najbardziej wrażliwą okazała się gorczyca, dla której zahamowanie przyrostu wahało się od 23,2–42,0 %. Słabszy efekt inhibicyjny przyrostu długości korzenia stwierdzono w przypadku ogórka (33,5–51,4 %) i pszenicy (10,5%–20,5 %). Najmniej wrażliwym organem okazała się łodyga (rys. 3c). W przypadku gorczycy stwierdzono inhibicję na poziomie 5,9–25,1 %, a ogórka 7,6–23,7 %. Bardzo słabą inhibicję odnotowano w serii 1 i 2 (1,0 do 5,6 %) w odniesieniu do pszenicy. W przypadku tej rośliny w serii 3 zaobserwowano nawet niewielką stymulację przyrostu łodygi na poziomie 3,5 %.

Różnorodność substancji zanieczyszczających wody podziemne z jednej strony może wpływać stymulująco na wzrost i rozwój roślin wyższych, z drugiej jednak strony toksyczność składników może wpływać na ograniczenie ich rozwoju, deformację i wzrost letalności [11, 18, 20]. Często zdarza się, że nie pierwotne zanieczyszczenia, ale powstające w procesie biodegradacji produkty ich przemian, negatywnie wpływają na organizmy żywe [2, 3, 16]. Liczne testy fitotoksyczności, prowadzone na roślinach wyższych wykazały, że obecność w środowisku zanieczyszczeń organicznych może powodować zahamowanie kiełkowania, splazmolizowanie i deformację komórek kory pierwotnej, zaczopowanie naczyń ksylemu, zniszczenie strefy merystematycznej, zahamowanie wzrostu włośników i nowych korzeni, odkładanie się tych związków wokół ścian komórkowych, uniemożliwiające pobieranie i przewodzenie wody. W części nadziemnej obserwuje się chlorozę, karłowacenie liści, ich wędnięcie i usychanie, ograniczenie przyrostów i rozgałęziania się pędów, a w efekcie wymieranie roślin na terenach silnie skażonych [1, 8, 9, 17].

Z przeprowadzonych testów fitotoksyczności wynika, że reakcja roślin na obecność skażenia nie miała związku z ich przynależnością do grupy jedno- czy dwuliściennych. Reakcje roślin były zróżnicowane w zależności od gatunku, co zaobserwowali również inni autorzy [1, 4, 5, 8].

Wszystkie badane rośliny reagowały na obecność zanieczyszczeń w badanych ściekach. Potraktowanie roślin ściekami o stężeniu fenoli na poziomie ok. 100 mg/l wywołało silny efekt inhibicyjny obserwowany we wszystkich przeprowadzonych testach fitotoksyczności.

Rośliną najbardziej wrażliwą, zwłaszcza w teście na stopień zahamowania kiełkowania, okazała się gorczyca.

Silny efekt inhibicyjny obserwowano w teście na zahamowanie przyrostu długości korzenia. Jest to organ roślinny, który w największym stopniu jest narażony na działanie substancji zawartych w ściekach. Wynika to z jego funkcji fizjologicznej. Efektem pobierania obecnych w badanych ściekach węglowodorów i innych zanieczyszczeń organicznych, może być uszkodzenie merystemów, strefy włośnikowej, zaczerwienie naczyń, deformacja tkanek czy też karłowacenie korzenia i czasem towarzyszące mu nienaturalne rozgałęzianie się. Od kondycji tego organu zależy rozwój całej rośliny [6, 7, 8, 9, 17]. Wykonany test na zahamowanie przyrostu łodygi potwierdził zależność kondycji rośliny od kondycji jej systemu korzeniowego.

Obniżenie stężeń fenoli w ściekach do poziomu ok. 10 mg/l w wyraźny sposób wpłynęło na spadek ich fitotoksyczności. Można więc powiedzieć, że taki poziom zanieczyszczeń w niewielkim stopniu wpływa na środowisko przyrodnicze i jest akceptowany w obszarze wycieku zanieczyszczeń występującym pomiędzy barierami aktywnymi.

4. Podsumowanie

Symulacja działania barier aktywnych a i b w rejonie składowiska odpadów wykazała, że mogą one umożliwić skuteczne usuwanie fenoli z wód podziemnych oraz ochronę wód stawu. Niewielki wyciek zanieczyszczeń występujący głównie pomiędzy barierami aktywnymi stwarza jednak pewne zagrożenie dla środowiska przyrodniczego. Wykonana analiza fitotoksyczności wód podziemnych, o stężeniu fenoli odpowiadającym stężeniu tych substancji w obszarze wycieku zanieczyszczeń poza barierę pasywną, wskazuje jednak na niewielki wpływ tych wód na testowane rośliny. Pozwala to na stwierdzenie, iż modelowe bariery aktywne spełniają założone funkcje remediacyjne dla analizowanego obszaru składowiska odpadów.

Ze względu na fakt, iż analiza numeryczna dotyczyła tylko fenoli, a ocena toksyczności wód podziemnych przeprowadzona była tylko w odniesieniu do roślin jedno- i dwuliściennych, wydaje się konieczne przeprowadzenie dalszych badań poszerzających obszar analizy. Badania te mogą dotyczyć zarówno innych substancji chemicznych występujących w wodach podziemnych, jak również analizy toksyczności w odniesieniu do innych dóbr chronionych, np. zwierząt.

LITERATURA

1. Adam G., Duncan H.: Influence of diesel fuel on seed germination. *Environmental Pollution* 120, 363-370, 2002.
2. Atlas R.: Petroleum biodegradation and oil spill bioremediation. *Marine Pollution Bulletin*, 178-182, 1995.
3. Boopathy R.: Factors limiting bioremediation technologies. *Bioresource Technology* 74, 63-67, 2000.
4. Dorn P. B., Vipond T. E., Salanitro J. P., Wisniewski H. L.: Assessment of the acute toxicity of crude oils in soils using earthworms, Microtox, and plants. *Chemosphere Vol. 37*, No. 5, 845-860, 1998.
5. Dorn P. B., Salanitro J. P.: Temporal ecological assessment of oil contaminated soils before and after bioremediation. *Chemosphere* 40, 419-426, 2000.
6. Gierak A.: Zagrożenie środowiska produktami ropopochodnymi, „Ochrona środowiska”, nr 2 (57). 1995, s. 31-34.
7. Gong P., Wilke B.M., Strozzi E., Fleischmann S.: Evaluation and refinement of a continuous seed germination and early seedling growth test for the use in the ecotoxicological assessment of soils. *Chemosphere* 44, 491-500, 2001.
8. Kummerova M., Kmentova E.: Photoinduced toxicity of fluorantene on germination and early development of plant seedling, *Chemosphere* 56, 2004, s. 387-393.
9. Henner P., Schiavon M., Druelle V., Lichtfouse E.: Phytotoxicity of ancient gaswork soils. Effect of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) on plant germination. *Organic Geochemistry* 30, pp. 963-969, 1999.
10. Hermanowicz W., Dożańska W., Dojlido J., Koziorowski B.: Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków. Arkady, Warszawa 1976.
11. Lin Q., Mandelsohn I. A., Suidan M. T., Lee K., Venosa A. D.: The dose-response relationship between No. 2 fuel oil and the growth of the salt marsh grass, *Spartina alterniflora*. *Marine Pollution Bulletin* 44, 897-902, 2002.
12. Lutyński A., Suponik T.: Zastosowanie barier z węgla aktywnego do ochrony wód podziemnych przed odciekami ze składowisk odpadów przemysłowych, „Ochrona środowiska”, nr 4. 2004, s. 37-40.
13. Malina G.: Biowentylacja (SBV) strefy aeracji zanieczyszczonej substancjami ropopochodnymi. Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, seria monografie nr 66, Częstochowa 1999.
14. POL-OTTO Zakład Ochrony Środowiska Pruszków: Sprawozdanie z przeprowadzonych pomiarów i badań wody z piezometrów zlokalizowanych wokół składowiska należących do Zakładów Chemicznych X, lipiec 2001.
15. Puls R. W., Powell M. R., Blowes D. W., Gillham R. W., Schultz D., Sivavec T., Vogan J. L., Powell P. D.: Permeable Reactive Barrier technologies for contaminant remediation, US EPA, RTDF, 1998.
16. Rahman K. S. M., Thahira-Rahman J. et al: Towards efficient crude oil degradation by mixed bacterial consortium, 2002, *Bioresource Technology*, 85, pp. 257-261.
17. Rezek J., Macek T., Mackova M.: The effect of vegetation on decrease of PAH and PCB content in long-term contaminated soil, *European Symposium on Environmental Biotechnology, ESEB 2004*, pp. 833-837.
18. Singer A. C., Crowley D. E., Thompson I. P.: Secondary plants metabolites in phytoremediation and biotransformation. *Trends in Biotechnology Vol. 21*, No. 3, 123-130, 2003.

19. Suponik T.: Optymalizacja parametrów geometrycznych bariery remediacyjnej dla wód podziemnych w rejonie składowiska odpadów. ZN Pol. Śląskiej Seria: Górnictwo nr 260, Gliwice 2004, s. 607-617.
20. Surygała J.: Zanieczyszczenia naftowe w gruncie. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2000.
21. Rozporządzenie z dnia 8 lipca 2004 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego - Dz.U. nr 168, poz. 1763.

Recenzent: Prof. nzw. dr hab. inż. Grzegorz Malina