

Krzysztof BRODA, Janusz SKWARA

Zakłady Pomiarowo-Badawcze Energetyki „Energopomiar” Sp. z o.o., Gliwice

WYKORZYSTANIE BIOTECHNOLOGII DO REKULTYWACJI TERENÓW SKAŻONYCH PRZEMYSŁOWO

Streszczenie. Przeprowadzono badania pilotażowe nad możliwością biologicznej rewitalizacji stawu Kalina skażonego odciekami z hałdy gromadzącej odpady poprodukcyjne z Zakładów Chemicznych „Hajduki”. Woda w stawie charakteryzuje się wysoką zawartością zanieczyszczeń organicznych (fenole, WWA) oraz metali ciężkich. W przeprowadzonych badaniach wykorzystano preparaty biologiczne do rozkładu węglowodorów aromatycznych oraz preparat mineralny do wiązania metali ciężkich. Uzyskano redukcję zawartości metali ciężkich w wodzie na poziomie 40-100% oraz redukcję zanieczyszczeń organicznych przekraczającą 90%.

APPLICATION OF BIOTECHNOLOGY IN RECLAMATION OF INDUSTRIALLY CONTAMINATED LAND

Summary. A pilot study has been performed to test the possibility of biological revitalization of Kalina pond contaminated with eluates from the dump of post-production wastes from „Hajduki” Chemical Plants. Water in the pond is characterized by a high content of organic pollutants (phenols, PAHs) and heavy metals. During the study biological preparations have been used to decompose aromatic hydrocarbons and the mineral preparation to bind heavy metals. A reduction of 40-100% in the content of heavy metals in water and a reduction exceeding 90% in organic pollutants have been achieved.

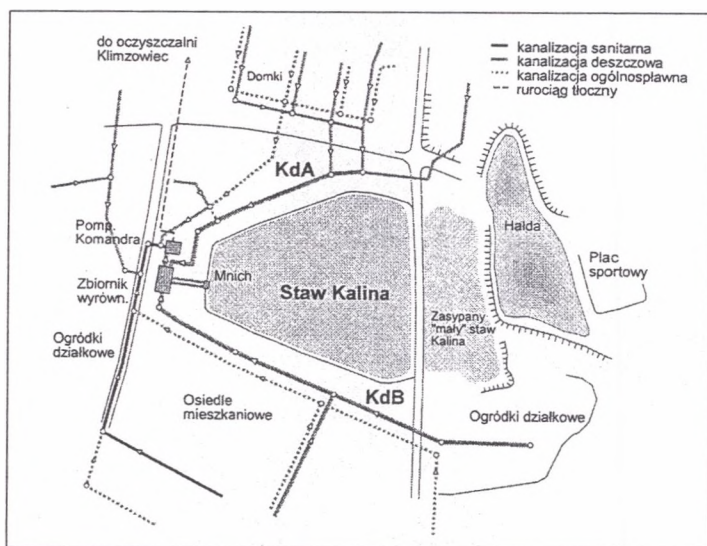
1. Wprowadzenie

Przedmiotem badań pilotażowych przeprowadzonych w Dziale Technologii Wody i Ścieków Zakładów Pomiarowo-Badawczych Energetyki „Energopomiar” Sp. z o.o. była możliwość biologicznej rewitalizacji wody w stawie Kalina za pomocą wybranych rodzajów

biopreparatów dostosowanych do zanieczyszczeń występujących w tej wodzie. Przeprowadzone badania miały charakter wstępny i prowadzone były w skali laboratoryjnej.

2. Charakterystyka i lokalizacja stawu Kalina

Staw Kalina jest naturalnym zbiornikiem wodnym, położonym w południowo-wschodniej części miasta Świętochłowice. Jego powierzchnia w zależności od stopnia napełnienia wynosi 5,3-5,5 ha, natomiast głębokość 1,5-3,4 m (średnio 2,2 m). Na jego dnie zalega warstwa gęstego, lepkiego osadu o miąższości około 30 cm. Staw Kalina położony jest w bezodpływowej niecce o powierzchni 138,1 ha (z czego 123,5 ha na terenie Świętochłowic i 14,6 ha na terenie Chorzowa), stanowiącej naturalną zlewnię omawianego zbiornika. Lokalizację i otoczenie stawu Kalina przedstawia rys. 1.



Rys. 1. Lokalizacja stawu Kalina
Fig. 1. Location of Kalina pond

Jeszcze do lat siedemdziesiątych XX w. jakość wody nie budziła zastrzeżeń, jednak w latach osiemdziesiątych stwierdzono wyraźne pogorszenie jakości zarówno wody w stawie Kalina, jak i wód gruntowych. Na podstawie przeprowadzonych badań za źródło występujących zanieczyszczeń uznano hałdę położoną w bezpośrednim sąsiedztwie stawu, na której od kilkadziesiąt lat Zakłady Chemiczne Hajduki składują swoje odpady

poprodukcyjne. Wody infiltrujące składowisko wymywają ze zgromadzonych odpadów zanieczyszczenia, a następnie w postaci odcieków spływają do stawu Kalina stanowiącego naturalny drenaż dla tych wód.

Zaprojektowany i wykonany na początku lat dziewięćdziesiątych ekran przeciwfiltracyjny oraz drenaż opaskowy wokół hałdy okazały się niewystarczające, a jakość wody w stawie poprawiła się tylko w znikomym stopniu. Wybudowano wówczas system kanalizacyjny odcinający dopływ wód deszczowych i ścieków sanitarnych do zbiornika Kalina oraz pompownię Komandra odprowadzającą zanieczyszczoną wodę ze stawu do komunalnej oczyszczalni ścieków Klimzowiec. Pomimo wielokrotnej wymiany wody w zbiorniku (około 4-6 wymian wody rocznie) jakość wód w stawie Kalina nadal wielokrotnie przekracza dopuszczalne normy. Świadczy to jednoznacznie o stałym dopływie wymywanych z hałdy odpadów poprodukcyjnych zanieczyszczeń, które nie ulegają rozkładowi w ramach procesu samooczyszczania wody w zbiorniku. Dlatego też pojawiła się konieczność przeprowadzenia prób nad możliwością wspomagania oczyszczania wody w stawie Kalina metodami biologicznymi „in situ”.

3. Parametry jakościowe wody w stawie Kalina

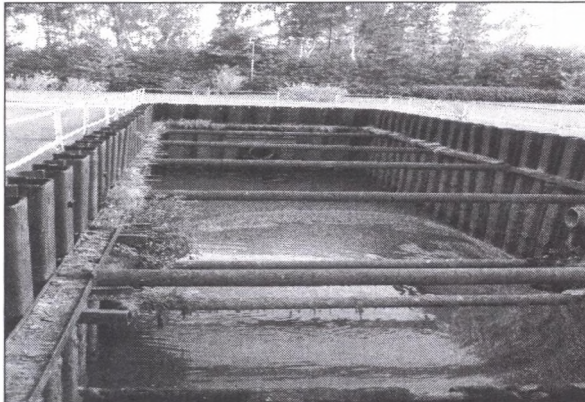
Woda w stawie Kalina charakteryzuje się brązową barwą, nieprzyjemnym zapachem, brakiem tlenu, silnie alkalicznym odczynem, wysoką zawartością węglowodorów aromatycznych (fenole, benzen, ksyleny, toluen, pirydyna, naftalen, antracen, WWA) oraz metali ciężkich i cyjanków. Pomimo kilkuletniego odpompowywania wody w stawie do oczyszczalni ścieków sytuacja nie ulega polepszeniu, a okresowe wahania parametrów jakościowych wody są silnie uzależnione od ilości opadów atmosferycznych.



Rys. 2. Widok stawu Kalina
Fig. 2. View of Kalina pond



Rys. 3. Woda w stawie Kalina
Fig. 3. Water in Kalina pond



Rys. 4. Przepompownia wody „Komandra”
Fig. 4. „Komandra” water pump station

Laboratorium Oczyszczalni Ścieków Klimzowiec prowadzi regularne badania jakości wody w stawie Kalina w zakresie: pH, przewodności, ChZT oraz zawartości fenoli. Analizy o szerszym zakresie zlecane są okresowo laboratoriom zewnętrznym. Podstawowe parametry jakościowe w wodzie wykorzystanej do badań pilotażowych wykonane zostały w Laboratorium Centralnym „Energopomiar” Sp. z o.o. i przedstawione w tabeli 1.

Tabela 1
Parametry jakościowe wody w stawie Kalina

L. p.	Oznaczenie	Jednostka	Zawartość
1	pH	-	8,40
2	Przewodność	mS/cm	3,15
3	Zasadowość mineralna	mval/dm ³	0,30
4	Zasadowość ogólna	mval/dm ³	20,0
5	ChZT-Cr	mg O ₂ /dm ³	1479,0
6	Tlen	mg O ₂ /dm ³	nw.
7	Fenole lotne	mg/dm ³	132,5
8	Ogólny węgiel organiczny	mg/dm ³	481,4
9	Mangan (Mn)	mg/dm ³	2,21
10	Arsen (As)	mg/dm ³	0,0314
11	Kadm (Cd)	mg/dm ³	<0,0005
12	Ołów (Pb)	mg/dm ³	0,0047
13	Cynk (Zn)	mg/dm ³	0,263
14	Miedź (Cu)	mg/dm ³	0,0095
15	Żelazo (Fe)	mg/dm ³	4,64
16	Nikiel (Ni)	mg/dm ³	0,0071
17	Chrom (Cr)	mg/dm ³	0,0154
18	Rtęć (Hg)	mg/dm ³	0,0063
19	Suma metali	mg/dm ³	7,19

4. Zastosowane biopreparaty

Do badań nad biodegradacją zanieczyszczeń w wodzie ze stawu Kalina zastosowano biopreparaty francuskiej firmy APB Environnement. Preparaty te zawierają naturalne mikroorganizmy saprofityczne głównie ze szczepów *Bacillus subtilis* i *Bacillus cereus*, wyodrębnione ze środowiska naturalnego i selekcjonowane pod kątem ich maksymalnej zdolności do wytwarzania enzymów ukierunkowanych na rozkład trudno degradowalnych substancji organicznych. Szczepy te nie są ulepszone genetycznie i nie stanowią zagrożenia dla ludzi, fauny i flory. Spełniają one warunki I klasy Europejskiej Federacji Biotechnologii, jako „Mikroorganizmy, które nigdy nie były opisane jako środki odpowiedzialne za choroby u ludzi i które nie są szkodliwe dla środowiska”.

Nośniki mineralne, na których osadzone są mikroorganizmy, stanowią: węglan wapnia wydobywany spod dna morskiego, koralowce oraz skały wulkaniczne, które charakteryzuje duża porowatość i powierzchnia właściwa, zdolność do sorpcji, koagulacji oraz flokulacji. Pod względem fizykochemicznym biopreparaty mają charakter szarego lub beżowego proszku o uziarnieniu 20-160 μm , 0,5-1,5 mm lub 5-7 mm. Ich gęstość kształtuje się na poziomie 1-1,2 g/ml, a pH w zakresie 6,5-7,5. Wszystkie biopreparaty firmy APB posiadają atest Państwowego Zakładu Higieny.

Do przeprowadzonych badań pilotażowych w porozumieniu z producentem zastosowano następujące rodzaje biopreparatów:

1. **TCE 801** – służący do oczyszczania zbiorników wód powierzchniowych. Posiada on zdolność do koagulacji i flokulacji zawieszin, blokuje proces eutrofizacji, likwiduje film olejowy na powierzchni wody oraz mineralizuje osady i ogranicza powstawanie nieprzyjemnych odorów;
2. **PCH 707** – służący do rozkładu węglowodorów, a w szczególności związków aromatycznych prostych (fenole, benzen) oraz rozpuszczalników i środków powierzchniowo czynnych. Powoduje on także obniżenie ChZT i BZT w ściekach oraz reaktywację naturalnej flory specyficznej występującej w wodzie;
3. **DTX 817** – glinokrzemian służący do wiązania metali ciężkich. Jest on produkowany w oparciu o naturalne zeolity i charakteryzuje się bardzo wysokimi zdolnościami sorpcyjnymi – 1 mol glinokrzemianu wiąże 2 mole metali ciężkich.

5. Przebieg i wyniki badań pilotażowych

Badania pilotażowe nad biodegradacją zanieczyszczeń w wodzie ze stawu Kalina prowadzono w skali laboratoryjnej w akwarium 15 dm³. Do akwarium tego przeniesiono około 15 dm³ wody świeżo pobranej ze stawu Kalina, zawierającej niewielką (około 5%) ilość osadu dennego. Tak przygotowaną próbkę poddawano przez cały okres prowadzenia badań stałemu napowietrzaniu za pomocą pompki o wydajności 150 dm³/h.

Badania rozpoczęto w dniu 13.05.06 poprzez zadozowanie do akwarium badawczego następujących preparatów;

- TCE 801 w ilości 10 g (0,67 g/dm³),
- PCH 707 w ilości 10 g (0,67 g/dm³),
- DTX w ilości 20 g (1,33 g/dm³).

Biopreparaty te zostały zadawkowane do wody w postaci zawiesiny wodnej, uprzednio aktywowanej przez około 30 minut. Druga porcja biopreparatów została zadawkowana w dniu 28.06.2005 i wyniosła 5 g biopreparatu PCH 707 (0,33 g/ dm³).

Badania nad biodegradacją zanieczyszczeń w wodzie ze stawu Kalina przeprowadzono w okresie 13.05-10.10.2005 roku. W ich trakcie dokonywano systematycznych analiz fizykochemicznych wody w próbce badawczej. Jako parametry pozwalające ocenić skuteczność działania biopreparatów wytypowano:

- zawartość metali, w tym metali ciężkich,
- zawartość substancji organicznych wyrażonych jako ChZT,
- zawartość fenoli lotnych,
- zawartość tlenu rozpuszczonego i odczynu pH,
- liczebność bakterii tlenowych (oznaczanych za pomocą testów mikrobiologicznych).

Wyniki uzyskane w trakcie przeprowadzonych badań laboratoryjnych przedstawiono i omówiono w pkt. 5.1.-5.4.

Bardzo istotne dla prawidłowego przebiegu procesu biodegradacji zanieczyszczeń było uzyskanie w zbiorniku badawczym warunków tlenowych, które są niezbędne dla rozwoju saprofitycznych bakterii tlenowych wchodzących w skład zastosowanych biopreparatów. Warunki tlenowe sprzyjają także rozwojowi autogenicznych bakterii bytujących w wodzie ze stawu Kalina, a posiadających zdolności do rozkładu substancji organicznych. Pomimo zastosowania silnego napowietrzania próbki badawczej (150 dm³ powietrza/h), w początkowym okresie badań nie udało się uzyskać w akwarium warunków tlenowych, co

miało wyraźny wpływ na słabe efekty procesu biodegradacji związków organicznych. Pojawienie się od 17.06.05 w badanej wodzie tlenu rozpuszczonego, który od tego dnia do końca badań kształtował się na poziomie 1,95-4,75 mg O₂/dm³, pozwoliło na stworzenie optymalnych warunków dla działania biopreparatów, co w bardzo wyraźny sposób wpłynęło na dynamikę rozkładu zanieczyszczeń w wodzie ze stawu Kalina.

5.1. Efekt wiązania metali ciężkich

Efekt wiązania metali ciężkich w próbce wody ze stawu Kalina za pomocą preparatu DTX 817 określono porównując wyjściową zawartość metali w wodzie (13.05.2005) z ich zawartością po około 11-tygodniowym prowadzeniu badań pilotażowych (28.07.2005). Uzyskane wyniki przedstawia tabela 2.

Tabela 2

Zawartość wybranych metali w wodzie ze stawu Kalina

Lp.	Oznaczenie	Jednostka	Zawartość początkowa	Zawartość po 11 tygodniach	Klasa czystości*
1.	Mangan (Mn)	mg/dm ³	2,21	0,078	II
2.	Arsen (As)	mg/dm ³	0,0314	0,41	V
3.	Kadm (Cd)	mg/dm ³	<0,0005	<0,0005	I
4.	Ołów (Pb)	mg/dm ³	0,0047	Nie wykryto	I
5.	Cynk (Zn)	mg/dm ³	0,263	0,159	I
6.	Miedź (Cu)	mg/dm ³	0,0095	0,157	V
7.	Żelazo (Fe)	mg/dm ³	4,64	2,51	V
8.	Nikiel (Ni)	mg/dm ³	0,0071	0,069	IV
9.	Chrom (Cr)	mg/dm ³	0,0154	0,076	IV
10.	Rtęć (Hg)	mg/dm ³	0,0063	0,0043	IV

*- wg rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 11 lutego 2004 r. w sprawie klasyfikacji dla prezentowania stanu wód powierzchniowych i podziemnych, sposobu prowadzenia monitoringu oraz sposobu interpretacji wyników i prezentacji stanu tych wód.

Analizując wyniki badań należy zauważyć, że przyniosły one zróżnicowane wyniki dla poszczególnych oznaczanych metali. Zadowolające efekty wiązania stwierdzono dla manganu, ołowiu, cynku i żelaza. Efekt wiązania rtęci okazał się już mało zadowolający. W przypadku arsenu, miedzi, niklu i chromu nastąpił natomiast wyraźny wzrost zawartości

jonów metali w wodzie. Zjawisko to można wyjaśnić wymywaniem metali ciężkich z osadów dennych w trakcie ich biodegradacji.

5.2. Efekt biodegradacji substancji organicznych

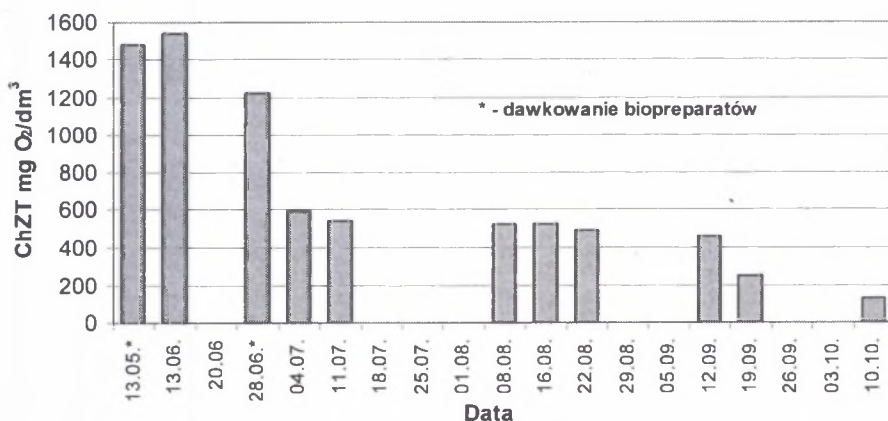
Efekt biodegradacji substancji organicznych w trakcie prowadzenia prób pilotażowych określano na podstawie spadku ChZT w badanej wodzie w porównaniu z próbką wyjściową. Uzyskane wyniki zostały przedstawione w tabeli 3 oraz na rysunku 5.

Tabela 3

Biodegradacja substancji organicznych jako ChZT w wodzie ze stawu Kalina

Data	-	13.05.	13.06.	28.06.	04.07.	11.07.	18.07.
ChZT	mg O ₂ /dm ³	1479	1540	1218	593	544	545

Data	-	08.08.	16.08.	22.08.	12.09.	19.09.	10.10.
ChZT	mg O ₂ /dm ³	524	526	494	458	252	132



Rys. 5. Biodegradacja substancji organicznych w wodzie ze stawu Kalina
Fig. 5. Biodegradation of organic substances in water from Kalina pond

Z przedstawionych danych wynika, że początkowa dawka biopreparatów (10 g TCE 801 i 10 g PCH 707) okazała się mało skuteczna w procesie rozkładu substancji organicznych. Może to wynikać z niskiej zawartości tlenu rozpuszczonego w wodzie w początkowym okresie badań oraz z czasu niezbędnego do namnożenia i adaptacji flory bakteryjnej do

specyficznych warunków środowiskowych w wodzie ze stawu Kalina. Kolejna dawka biopreparatu (5 g PCH 707) zadozowana w dniu 28.06.05 w połączeniu z dobrym natlenieniem (2,0 - 4,75 mg O₂/dm³) pozwoliła na sukcesywną redukcję zawartości substancji organicznych w badanej wodzie. Pod koniec przeprowadzonej serii badawczej skuteczność rozkładu substancji organicznych za pomocą zastosowanych biopreparatów przekroczyła 90%.

5.3. Efekt biodegradacji węglowodorów aromatycznych

Efekt biodegradacji węglowodorów aromatycznych w trakcie prowadzenia prób pilotażowych określano na podstawie spadku zawartości fenoli lotnych w badanej wodzie w porównaniu z próbką wyjściową. Uzyskane wyniki zostały przedstawione w tabeli 4.

Tabela 4

Biodegradacja fenoli lotnych w wodzie ze stawu Kalina

Data	-	13.05.	13.06	28.06.	04.07.
Zawartość fenoli lotnych	mg/dm ³	132,5	6,2	1,70	0,95

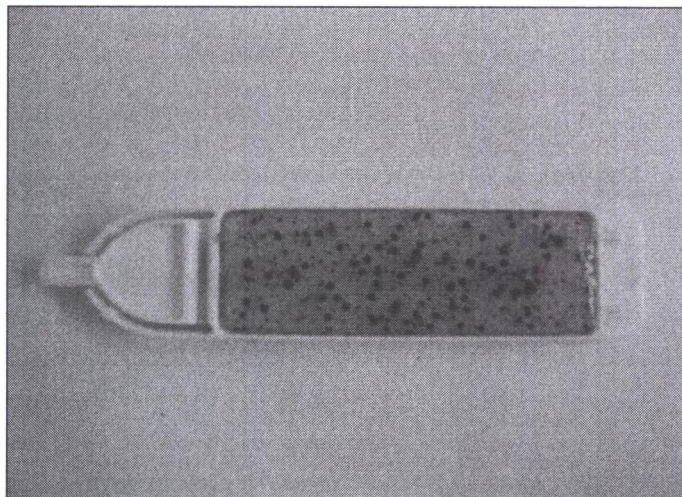
Data	-	11.07.	22.08.	12.09.	19.09.
Zawartość fenoli lotnych	mg/dm ³	0,74	0,70	0,52	0,05

Z powyższych danych wynika, że zastosowane biopreparaty już w początkowej dawce i w warunkach słabszego natlenienia okazały się bardzo skuteczne dla rozkładu jednopierścieniowych węglowodorów aromatycznych. Zawartość fenoli w stosunkowo krótkim okresie osiągnęła poziom odpowiadający IV klasie czystości wód powierzchniowych, a ich redukcja w porównaniu do próbki wyjściowej przekroczyła 99,9%.

5.4. Restytucja flory bakteryjnej w wodzie ze stawu Kalina

Liczebność flory bakteryjnej w wodzie pobieranej ze stawu Kalina była niewielka, przy czym szczególnie ubogo przedstawiała się liczebność bakterii tlenowych. Zastosowane biopreparaty oraz intensywne natlenianie wody doprowadziły do wytworzenia specyficznej aerobowej flory bakteryjnej odpornej na toksyczne działanie zanieczyszczeń zawartych w wodzie oraz posiadającej zdolność do biodegradacji tych zanieczyszczeń. Liczebność tej flory według testów Cult-Dip Combi (firmy MERCK) wynosi około 10⁵/cm³. Należy jednak

zaznaczyć, że podtrzymanie wytworzonej flory bakteryjnej oraz zachowanie jej zdolności do biodegradacji zanieczyszczeń wymaga stałego utrzymywania warunków tlenowych w środowisku.



Rys. 6. Flora bakteryjna restytuowana w wodzie ze stawu Kalina
Fig. 6. Restitution of the bacterial flora in water from Kalina pond

6. Wnioski

Przeprowadzone badania pilotażowe nad możliwością biologicznej rewitalizacji stawu Kalina miały charakter wstępny i prowadzone były wyłącznie w skali laboratoryjnej. Ich wyniki potwierdzają jednak wysoką skuteczność zastosowanych biopreparatów do degradacji substancji organicznych, w tym węglowodorów aromatycznych. Pomimo krótkiego okresu prowadzenia badań redukcja zawartości substancji organicznych w wodzie przekroczyła 90%, a w przypadku fenoli lotnych nawet 99%. Mniej korzystne efekty uzyskano w zakresie wiązania metali ciężkich za pomocą glinokrzemianów, lecz skuteczność tego procesu można podwyższyć zwiększając dawkę zastosowanego preparatu. Za bardzo korzystną należy uznać restytucję flory bakteryjnej o charakterze aerobowym (tlenowym). Dzięki wytworzeniu się specyficznej biocenozy zdolnej do biodegradacji zanieczyszczeń należy założyć, że proces oczyszczania wody ze stawu Kalina będzie miał charakter ciągły, a uzyskane efekty redukcji zanieczyszczeń w warunkach naturalnych będą znacznie lepsze niż w warunkach laboratoryjnych.

Proces oczyszczania wody w stawie Kalina będzie jednak miał charakter długookresowy, a jego przeprowadzenie powinno być poprzedzone dalszymi badaniami i pracami koncepcyjnymi.

Recenzent: Prof. dr hab. inż. Aleksander Lutyński