

Korneliusz Miksoh

SCHEMAT BIODEGRADACJI ŚCIEKÓW FENOLOWYCH NA PODSTAWIE POMIARÓW ODCZYNU

Streszczenie. Ciągłe pomiary odczynu podczas biologicznego oczyszczania ścieków fenolowych metodą osadu czynnego sposobem periodycznym potwierdziły, że proces degradacji tych ścieków przebiega fazowo.

W początkowym okresie decydujący wpływ na zmiany odczynu środowiska wywierają fizyczne i chemiczne procesy zachodzące pod wpływem napowietrzania - usuwanie nadmiernego amoniaku lotnego oraz chemiczne utlenianie fenoli. Następnie dominują procesy biologicznego rozkładu związków fenolowych poprzez kwasy organiczne do dwutlenku węgla i wody. Po zakończeniu biodegradacji substancji organicznej, następuje zakwaszenie środowiska w wyniku nitryfikacji związków azotowych.

W praktyce technologicznej oczyszczania ścieków fenolowych - głównie z koksowni, gazowni i rafinerii ropy naftowej, znany jest fakt znacznego nieraz obniżenia odczynu ścieków w trakcie ich biologicznego oczyszczania [1, 2]. Natomiast brak jest danych, obrazujących dokładnie przebieg tych zmian. Z tego powodu podczas badań nad oczyszczaniem ścieków fenolowych metodą osadu czynnego w dwustopniowej instalacji modelowej, zwrócono szczególną uwagę na pomiar pH, uzyskując szereg ciekawych wyników. Zgodnie z przewidywaniami, odczyn ścieków oczyszczonych był znacznie niższy niż ścieków surowych, jednakże dokładny przebieg zmian pH uzyskano w badaniach biodegradacji ścieków fenolowych w warunkach periodycznych.

Przebieg doświadczeń i wyniki badań

Badania prowadzono w komorach napowietrzania zbudowanych wg Mo Kinneya z winiduru i metaplexu o pojemności 3000 ml [3]. Napowietrzania odbywało się przy pomocy sprężonego powietrza, doprowadzanego rurką szklaną (nad dno komory, co zapewniało odpowiednie natlenienie ścieków oraz pełne wymieszanie osadu czynnego ze ściekami. Aby zachować warunki zbliżone do tych, jakie panują w instalacji ciągłego oczyszczania ścieków fenolowych, komory do badań okresowych umieszczono w termostacie, zachowując temperaturę średnią z kilkudniowych pomiarów temperatury procesu technologicznego. Temperatura ta wahała się w granicach od 30 do 37°C.

Doświadczenia prowadzono w kilku seriach, przy czym jedna seria obejmowała pomiary w czterech komorach periodycznych. Do komór tych wprowadza-

Dynamika biooksydacji ścieków fenolowych przez aklimatyzowany osad ozynny
(Serie I)

Komora	Ozna- czenie	Czas(godze.)									
		0	1	2	3	4	6	8	10	12	24
1	Odczyn	7,50	7,60	7,55	7,45	7,35	7,65	7,60	7,50	7,45	7,30
	Fenole og. (mg/l)	485,5	448,7	400,6	372,2	356,1	283,4	257,2	212,2	197,8	32,1
	Fenole lotne(mg/l)	20,3	20,0	19,1	17,8	17,2	12,1	7,8	0,2	0,0	0,0
	ChZT (mg/l)	1119	977	856	-	830	792	850	819	820	736
	Zaw.ogólna (mg/l)	1007	-	-	-	1046	-	1052	-	1043	1028
	Zaw.lotna (mg/l)	774	-	-	-	782	-	808	-	782	782
2	Odczyn	7,50	7,60	7,55	7,45	7,40	7,65	7,50	7,45	-	6,70
	Fenole og. (mg/l)	472,0	391,5	354,9	280,0	251,1	165,3	42,7	34,2	32,4	32,0
	Fenole lotne(mg/l)	19,2	16,1	13,0	12,6	3,7	0,8	0,0	-	-	0,0
	ChZT (mg/l)	1102	1049	944	-	829	752	764	780	770	790
	Zaw.ogólna (mg/l)	1961	-	-	-	2011	-	2007	-	1992	1990
	Zaw.lotna (mg/l)	1568	-	-	-	1614	-	1597	-	1600	1570
3	Odczyn	7,45	7,50	7,55	7,50	7,30	7,60	7,30	7,05	-	6,40
	Fenole og. (mg/l)	409,5	313,1	204,6	85,1	52,0	17,1	16,8	16,9	16,7	16,7
	Fenole lotne(mg/l)	16,7	11,2	0,2	0,0	-	-	-	-	-	0,0
	ChZT (mg/l)	1092	941	786	749	740	791	866	892	911	913
	Zaw. ogólna (mg/l)	4002	-	-	-	4151	-	4166	-	4115	4006
	Zaw.lotna (mg/l)	3241	-	-	-	3550	-	3501	-	3362	3265
4	Odczyn	7,45	7,45	7,50	7,25	7,20	7,40	7,00	6,80	-	6,20
	Fenole og. (mg/l)	314,6	103,1	43,2	30,7	31,0	30,5	29,8	30,3	25,7	27,8
	Fenole lotne(mg/l)	17,4	5,2	0,0	0,0	-	-	-	-	-	0,0
	ChZT (mg/l)	1042	871	746	-	772	881,5	889	919	932	911
	Zaw.ogólna (mg/l)	5967	-	-	-	6132	-	6221	-	6149	6023
	Zaw. lotna (mg/l)	4862	-	-	-	4983	-	5076	-	5039	4927

Dynamika bioksydacji ścieków fenolowych przez aklimatyzowany osad czynny
(Seria III)

Komora	Czas (godz.) Ozna- czenia												
		0	1	2	3	4	5	6	8	10	12	18	24
1	Odczyn	7,25	7,45	-	7,55	7,48	7,30	7,30	7,50	7,65	7,80	7,50	7,10
	Fenole og. (mg/l)	534,1	383,1	311,6	-	267,3	-	180,2	140,1	90,0	29,1	-	25,4
	Fenole lotne (mg/l)	18,5	15,8	9,35	3,25	1,8	0,0	0,0	-	-	-	-	0,0
	ChZT (mg/l)	1112	943	943	940	848	-	-	711	672	736	645	672
	Zawies. og. (mg/l)	974	-	-	-	1046	-	-	1042	-	1022	-	996
	Zaw. lot. (mg/l)	750	-	-	-	836	-	-	814	-	795	-	726
2	Odczyn	7,25	7,40	-	7,50	7,52	7,30	7,30	7,40	7,52	7,70	7,40	7,05
	Fenole og. (mg/l)	512,3	352,2	238,1	-	116,4	-	31,2	31,1	31,1	28,3	-	21,1
	Fenole lotne (mg/l)	19,6	9,75	3,35	0,75	0,0	0,0	0,0	-	-	-	-	0,0
	ChZT	1056	936	905	720	764	-	-	607	596	688	680	636
	Zaw. og. (mg/l)	1763	-	-	-	1868	-	-	1864	-	1863	-	1811
	Zaw. lotne (mg/l)	1357	-	-	-	1365	-	-	1454	-	1455	-	1388
3	Odczyn	7,20	7,35	-	7,45	7,42	7,20	7,20	7,30	7,48	7,50	7,20	6,73
	Fenole og. (mg/l)	494,4	307,7	162,4	81,4	31,3	-	30,3	29,2	28,9	30,4	41,2	39,1
	Fenole lotne (mg/l)	16,25	4,1	1,15	0,0	0,0	0,0	-	-	-	-	-	0,0
	ChZT (mg/l)	1040	768	-	696	665	-	-	647	584	665	600	607
	Zaw. og. (mg/l)	3220	-	-	-	3350	-	-	3361	-	3380	-	3260
	Zaw. lotne (mg/l)	2430	-	-	-	2687	-	-	2671	-	2590	-	2577
4	Odczyn	7,22	7,31	7,30	7,22	-	7,8	7,14	7,30	7,30	7,35	6,90	5,40
	Fenole og. (mg/l)	468,3	338,7	105,4	50,0	29,9	-	27,2	28,2	32,6	36,8	43,7	32,5
	Fenole lotne (mg/l)	16,65	3,6	0,35	0,0	0,0	0,0	-	-	-	-	-	0,0
	ChZT	1032	784	705	685	655	-	-	625	640	720	624	576
	Zaw. og. (mg/l)	4777	-	-	-	5003	-	-	5122	-	-	-	4776
	Zaw. lotne (mg/l)	3677	-	-	-	3883	-	-	3969	-	-	-	3672

Dynamika biooksydacji ścieków fenolowych przez aklimatyzowany osad czynny
(Seria V)

Komora	Ozna- czenie	Czas (godz.)									
		0	1	2	3	4	6	9	12	24	
1	Odczyn	7,45	7,40	7,30	7,25	7,05	6,75	6,25	6,00	5,85	
	Fenole og. (mg/l)	89,0	-	89,0	88,1	88,1	75,5	50,5	44,2	28,6	
	Fenole lotne (mg/l)	0,0	0,0	-	-	-	-	-	-	0,0	
	ChZT (mg/l)	1031	696	-	715	-	623	648	698	504	
	Zaw. og. (mg/l)	520	-	-	-	776	-	689	735	639	
	Zaw. lotna (mg/l)	427	-	-	-	657	-	564	579	511	
2	Odczyn (mg/l)	7,35	7,25	7,10	6,80	6,35	6,40	5,70	5,60	5,60	
	Fenole og. (mg/l)	69,8	-	69,6	69,3	67,8	41,1	34,8	30,1	30,1	
	Fenole lotne (mg/l)	0,0	0,0	-	-	-	-	-	-	0,0	
	ChZT (mg/l)	970	676	-	-	640	706	673	698	536	
	Zaw. og. (mg/l)	1042	-	-	-	1156	-	1331	1200	1211	
	Zaw. lotna (mg/l)	864	-	-	-	1008	-	1114	1001	1098	
3	Odczyn (mg/l)	7,25	7,10	6,70	6,45	5,85	6,35	5,85	5,70	5,55	
	Fenole og. (mg/l)	65,9	-	53,7	41,1	39,5	38,7	31,6	31,1	28,6	
	Fenole lotne (mg/l)	0,0	0,0	-	-	-	-	-	-	0,0	
	ChZT (mg/l)	1220	723	706	698	715	673	614	698	544	
	Zaw. og. (mg/l)	1932	-	-	-	2108	-	2114	2131	2132	
	Zaw. lotna (mg/l)	1571	-	-	-	1634	-	1676	1760	1763	
4	Odczyn (mg/l)	7,20	7,00	6,68	6,35	5,75	6,50	6,00	5,60	5,60	
	Fenole og. (mg/l)	72,5	-	45,8	35,1	34,8	34,7	34,6	34,1	34,8	
	Fenole lotne (mg/l)	0,0	0,0	-	-	-	-	-	-	0,0	
	ChZT (mg/l)	1092	698	731	740	-	648	630	781	560	
	Zaw. og. (mg/l)	3098	-	-	-	3023	-	2951	3025	3075	
	Zaw. lotna (mg/l)	2546	-	-	-	2489	-	2360	2404	2448	

dzono aklimatyzowany do ścieków fenolowych osad ozynny w takiej ilości, aby po uzupełnieniu ściekami surowymi do objętości 3000 ml stężenie osadu w komorach wynosiło około 500, 1000, 2000, 3000, 4000 lub 6000 mg/l. Próbkę do oznaczeń pobierano w określonych odstępach czasu w ciągu 24 godzin - częściej w pierwszych godzinach doświadczeń, a potem coraz rzadziej. W próbkach tych, po ich przesączeniu, oprócz pomiaru odozynu oznaczano chemiczne zapotrzebowanie tlenu, zawartość fenoli ogólnych i lotnych oraz zawiesinę wg ogólnie przyjętej metodyki [4, 5].

Przeprowadzono 9 serii doświadczeń, a najbardziej charakterystyczne wyniki trzech serii badań zestawiono w tabeli I, II i III (seria I, III i V).

Omówienie wyników

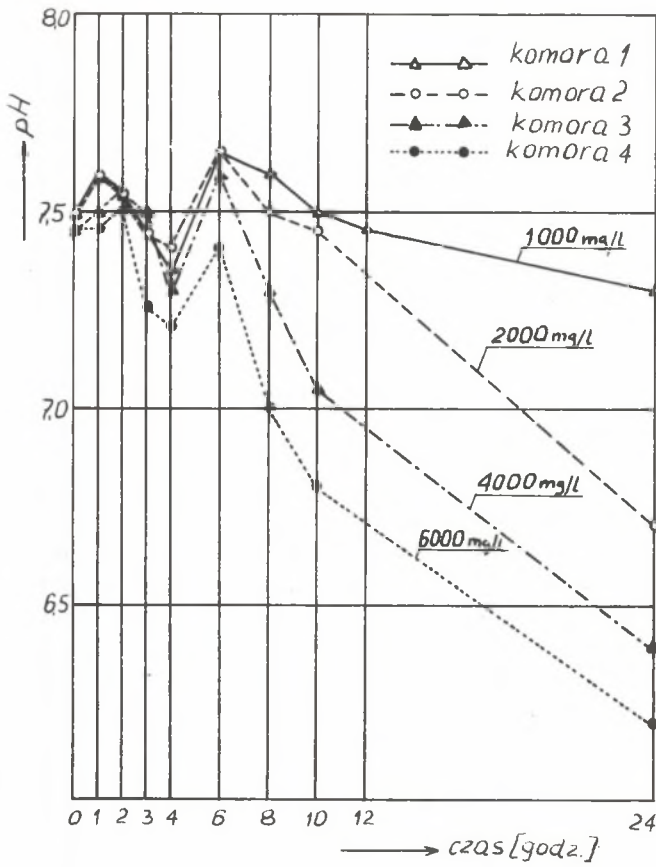
We wszystkich seriach doświadczeń, zmiany odozynu następowały w pewien stały, charakterystyczny sposób.

W jednej części doświadczeń następował początkowo wzrost odozynu, lecz dalszy przebieg zmian pH był identyczny jak w drugiej grupie. Następował mianowicie spadek pH, przy czym minimalna wartość odozynu przypadała na 4-6 godzin cyklu. W dalszym okresie następował wzrost pH, a następnie ponowny jego spadek, o wiele znaczniejszy niż za pierwszym razem, trwający do końca doświadczeń (rys. 1, 2 i 3). Najbardziej charakterystyczne były pod tym względem zmiany pH widoczne na rysunku 3.

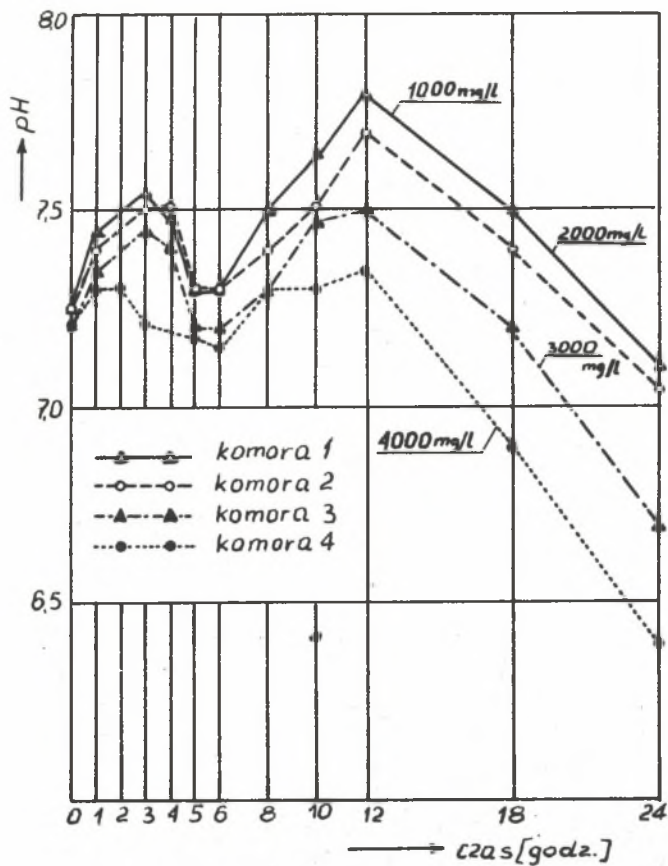
W komorze o stężeniu zawiesiny osadu ozyngo 500 mg/l spadek pH był ciągły, dla stężenia 1000 mg/l na wykresie zmian odozynu pojawiło się "kolano" między 4 a 6 godziną cyklu, a wyraźna "fala" wystąpiła w tym samym czasie w komorach o stężeniu 2000 i 3000 mg/l. Takie przebieg zmian odozynu wytłumaczyć można chemizmem biooksydacji zanieczyszczeń ścieków fenolowych.

Obniżenie pH w pierwszej fazie spowodowane jest bowiem prawdopodobnie przez rozkład fenoli do kwaśnych produktów przejściowych. Tworzą się one przy rozzerwaniu pierścienia pirokatechiny, która jest pośrednim produktem rozkładu wielu związków fenolowych. Pirokatechyna ulega mianowicie utlenianiu do kwasu cis - cis mukonowego [6], a ten z kolei poprzez kwas β -ketoadypinowy do niższych kwasów alifatycznych [7, 8, 9 i 10]. Choć niektórzy badacze sądzą, że w obecności odpowiedniej ilości tlenu, rozkład pirokatechiny doprowadzić może bezpośrednio do powstania kwasu szocawowego [11], to jednak typowy przebieg degradacji fenolu przez drobnoustroje zobrażować można przy pomocy schematu przedstawionego na rys. 4.

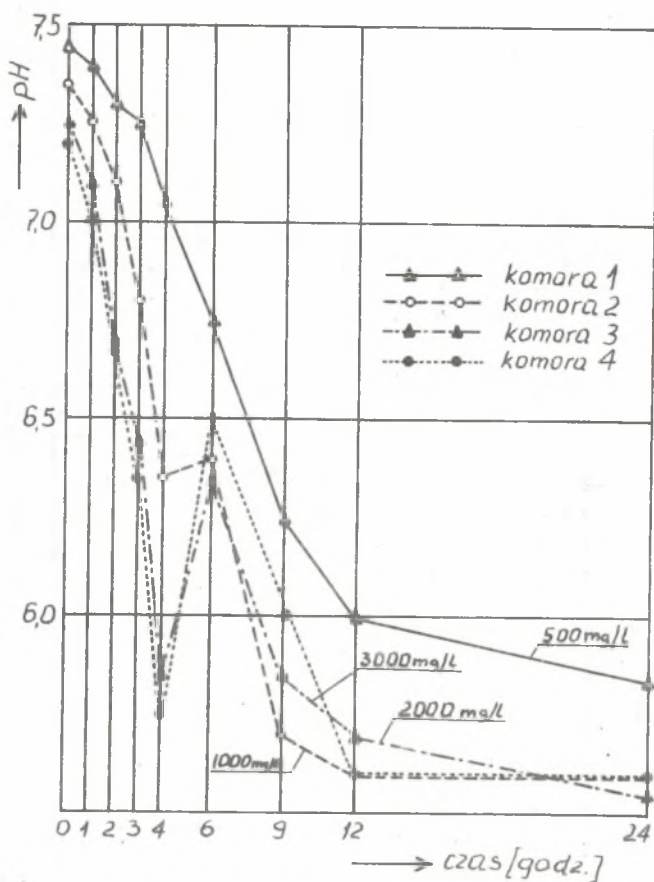
Tak więc wytworzone półprodukty biodegradacji fenoli powodują zakwaszenie środowiska w pierwszym okresie badań. Z takim tłumaczeniem obniżenia się odozynu ścieków w pierwszym etapie doświadczeń przemawia również fakt, że stopień tej obniżki zależy od zawartości zawiesiny osadu ozyngo-



Rys. 1. Zmiany odczynu w komorach doświadczalnych podczas bioksydacji ścieków fenolowych (seria I)



Rys. 2. Zmiany odczynu w komorach doświadczalnych podczas biooksydacji ścieków fenolowych (seria III)

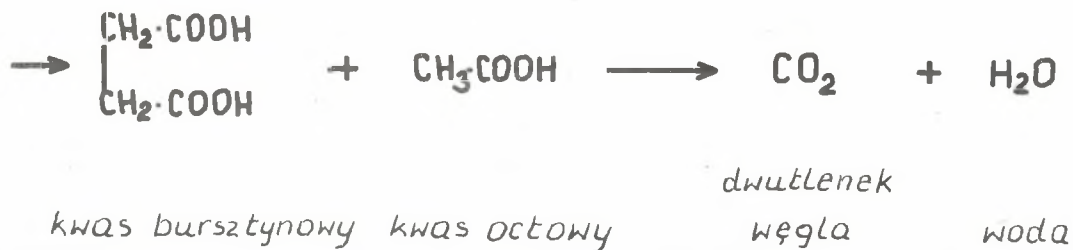
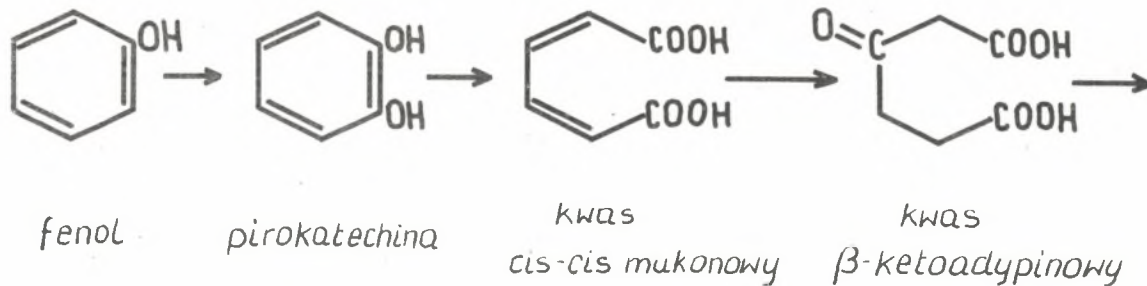


Rys. 3. Zmiany odozynu w komorach doświadczalnych podczas biooksydacji ścieków fenolowych (seria V)

go - im więcej drobnoustrojów, a tym samym intensywniejsze procesy rozkładu fenoli, tym większe obniżenie odozynu (rys. 3).

Końcowym etapem biodegradacji fenoli jest utlenienie wytworzonych kwasów alifatycznych do dwutlenku węgla i wody. Proces ten powoduje podwyższenie odozynu ścieków obserwowane podczas doświadczeń, ponieważ kwasy karboksylowe są mooniejszymi kwasami niż tworzący się w nich kwas węglowy.

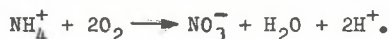
Śledząc zmiany pH (rys. 3) widać, że w komorze doświadczalnej zawierającej 500 mg/l osadu ozynnego nie obserwuje się typowego dla komór o większej zawartości zawiesiny osadu, wahań odozynu. Wynika to stąd, iż mniejsza niż w pozostałych komorach liczba drobnoustrojów powoduje, że ilość kwaśnych półproduktów rozkładu fenoli w jednostce osadu jest stosunkowo mała, ale biooksydacja zachodzi dłużej, równoległe z rozpoczynającymi się



Rys. 4. Schemat biologicznego rozkładu fenolu

procesami dalszego rozkładu. Powoduje to, iż przeciwstawne - jeśli chodzi o wpływ na pH środowiska - procesy, niwelują wzajemnie swe działanie. Sumarycznie następuje więc ciągły spadek odczynu, ponieważ dominujący wpływ na zmiany pH wywierają kwaśne półprodukty biooksydacji fenoli. W mniejszym stopniu dzieje się tak w komorze zawierającej 1000 mg/l osadu czynnego, a w komorach o jeszcze większej zawartości drobnoustrojów uwidacznia się wyraźna etapowość biooksydacji ścieków fenolowych. Albowiem po chwilowym podwyższeniu się odczynu, obserwuje się w dalszej kolejności ponowne jego obniżenie, utrzymujące się do końca prowadzenia doświadczeń (24 godziny), przy czym stopień zakwaszenia zależy również od ilości obecnych w układzie drobnoustrojów. Wytlumaczeniem tej kolejnej zmiany odczynu są procesy nitryfikacyjne, rozpoczynające się po wyocerpaniu przyswajalnej przez drobnoustroje substancji organicznej.

Przebieg nitryfikacji można schematycznie przedstawić następująco:



Tworzące się jony H^+ powodują zakwaszenie środowiska, a ponieważ wody amoniakalne stanowią pokaźny procent ścieków fenolowych - wpływ nitryfikacji na odczyn ścieków jest znaczny.

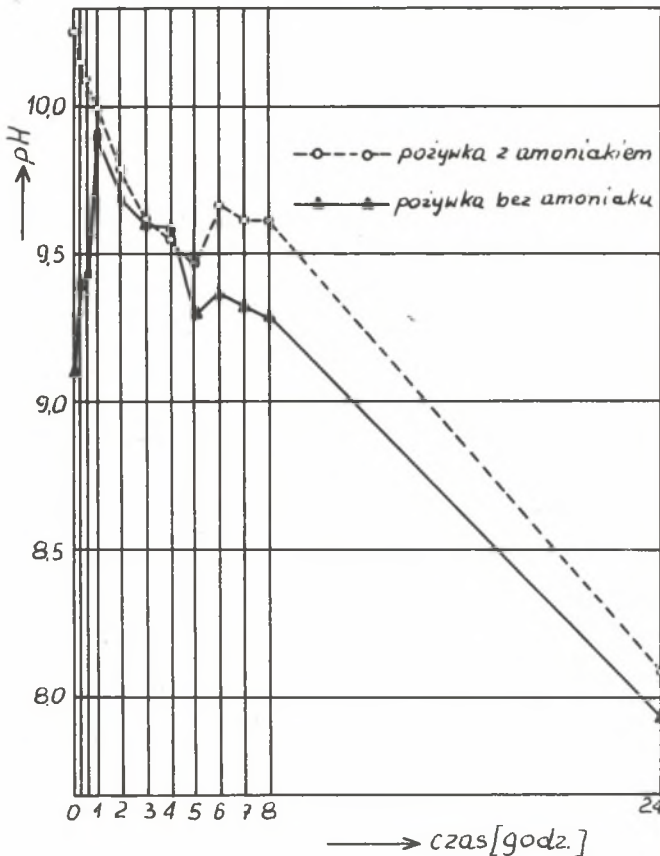
Jest rzeczą zrozumiałą, iż czas trwania poszczególnych faz biodegradacji ścieków fenolowych zależy od stężenia substratu. Uwidacznia się to przy porównaniu rys. 1 i 2, kiedy to w jednej serii doświadczeń stężenie początkowe fenolu wynosiło około 500 mg/l, a w drugiej zaledwie 90 mg/l (tab. I i II). Ciekawy natomiast jest fakt, że interwał czasowy poszczególnych etapów biooksydacji fenolu nie zależał od ilości drobnoustrojów w badanym układzie.

Wyjaśnienia wymaga wzrost pH na początku doświadczeń w dużej części serii badań (rys. 1 i 2). Przypuszczenie, że powodem tego było wytworzenie się czynnika alkalizującego, w wyniku chemicznego utlenienia ścieków fenolowych przy pomocy wprowadzanego do komór powietrza, okazało się słuszne. Przeprowadzone doświadczenie polegające na napowietrzeniu powietrzem czystego roztworu fenolu, wykazało, że tworzące się produkty o niesprecyzowanej budowie i brązowej barwie, podwyższają pH środowiska. Np.: po dwóch godzinach napowietrzania roztworu fenolu o stężeniu wynoszącym 50 mg/l odczyn wzrósł z 7,1 do 7,9, a w trakcie dalszych 8 godzin doświadczeń, zmiany pH były minimalne i wahały się od 7,95 do 8,00. Stąd wniosek że proces chemicznego utlenienia zachodził w okresie pierwszych godzin napowietrzania.

Pozostaje więc do wyjaśnienia przyczyna, dla której w niektórych seriach badań nie następował na początku doświadczeń wzrost odczynu (rys. 3). Przypuszczano, iż wiąże się to z zawartością amoniaku w doprowadzonych do instalacji ściekach. Aby przypuszczenie zmienić w pewność, przeprowadzono dodatkową serię badań, w których stosowano jako substrat roztwór fenolu o stężeniu zbliżonym do tego, jakie występowało w ściekach. W jednym wypad-

ku do komór doświadczalnych wprowadzono wymieniony roztwór z niewielkim dodatkiem fosforanu amonu jako źródła azotu i fosforu, a w drugim wypadku - oprócz wymienionych składników - pożywka zawierała amoniak.

Doświadczenie to potwierdziło, że różnica w zmianach pH na początku badań wynikała z różnej zawartości lotnego amoniaku w ściekach (rys. 5). Znaczny spadek odczynu w pierwszej godzinie badań spowodowany był usuwaniem nadmiernej ilości lotnego amoniaku, a więc czynnika alkalinizującego środowisko. Ponieważ równocześnie nastąpiła I faza biooksydacji fenolu, także powodująca zakwaszenie środowiska - zmniejszenie pH odbywało się w sposób ciągły do chwili rozpoczęcia degradacji wytworzonych kwasów alifatycznych. Natomiast alkalinizujący wpływ tworzących się produktów przemian obrotowych zachodzących pod wpływem napowietrzania, nie uwiadamiał się, ponieważ deoksydującym czynnikiem wpływającym na zmiany pH były wymienione procesy kwasotwórcze.



Rys. 5. Zmiany odczynu w komorach doświadczalnych podczas biooksydacji roztworu fenolu z amoniakiem oraz bez amoniaku

Podsumowanie

Ciągłe pomiary odozynu podczas biologicznego oczyszczania ścieków fenolowych metodą osadu czynnego w komorach doświadczalnych sposobem periodycznym potwierdziły, że proces degradacji tych ścieków przebiega fazowo.

W początkowym okresie decydujący wpływ na zmiany odozynu środowiska wywierają fizyczne i chemiczne procesy zachodzące pod wpływem napowietrzania – usuwanie nadmiernego amoniaku lotnego oraz chemiczne utlenienie fenoli. Następnie dominują procesy biologiczne rozkładu związków fenolowych poprzez kwasy organiczne do dwutlenku węgla i wody, a po zakończeniu biodegradacji substancji organicznej następuje zakwaszenie środowiska w wyniku nityfikacji związków azotowych.

Odnoszą informacje uzyskane w badaniach dynamiki biodegradacji ścieków fenolowych w warunkach periodycznych do procesów zachodzących w dwustopniowej instalacji osadu czynnego o czterogodzinnym czasie zatrzymania w I stopniu napowietrzania oraz ośmiogodzinnym w II stopniu aeraacji, sądzić można, iż obniżenie odozynu ścieków po I stopniu napowietrzania wynika z chemizmu biodegradacji fenoli, a powodem zmniejszenia się pH w odrociu po II stopniu napowietrzania, jest proces nityfikacji związków azotowych.

LITERATURA

- [1] Bernacki K.: Ścieki fenolowe. B.I.A., Warszawa 1957.
- [2] Šolin V., Schumann J.: Fenolové odpadní vody. SNTL, Praha 1968.
- [3] McKinney R.E., Gram A.: Protozoa and Activated Sludge. Sew. and Ind. Wastes, 28, 1219, 1956.
- [4] Malina I.F., Ford D.L., Eckenfelder W.W.: Analytical Procedures and Methods. University of Texas. Austin 1965.
- [5] Hermanowicz W., Dożńska W., Sikorowska C., Kelus J.: Fizyko-chemiczne badania ścieków miejskich i osadów ściekowych. Arkady. Warszawa 1967.
- [6] Hayashi O., Katagiri M., Rothsberg S.: Mechanism of the Pyrocatechase Reaction. J. Am. Chem. Soc. 77, 20, 5450, 1955.
- [7] Nickerson W.J.: Transformations of Carbon Compounds by Microorganisms. Ind. Eng. Chem. 48, 9, 1411, 1956.
- [8] Davis J.B.: Microbial Decomposition of Hydrocarbons. Ind. Eng. Chem. 48, 9, 1444, 1956.
- [9] Zdybiewska M.: Mikrobiologiczny rozkład związków fenolowych. Postępy Mikrobiologii 1, VII, 1968.
- [10] McKinney R.E., Tomlison H.D., Wilcox R.L.: Metabolism of Aromatic Compounds by Activated Sludge. Sew. Ind. Wastes. 28, 4, 547, 1955.
- [11] Tauson W.O.: Razruszenie mikroorganizmami chemicznej ustojczych sojedineni. Mikrobiologia 1, 49, 1932.

СХЕМА БИОДЕГРАДАЦИИ ФЕНОЛОВЫХ СТОЧНЫХ ВОД
НА ОСНОВАНИИ ИЗМЕРЕНИЙ РЕАКЦИИ

Р е з ю м е

Постоянные измерения реакции во время биологической очистки феноловых сточных вод методом активного ила периодическим способом подтвердили, что процесс деградации этих сточных вод происходит по фазам. В начальный период решающее влияние на изменения реакции среды имеют физические и химические процессы, которые осуществляются под влиянием аэрации - удаление чрезмерного количества летучего аммиака, а также химическое окисление фенолов. Далее доминируют процессы биологического разложения феноловых соединений посредством органических кислот до двуокиси углерода и воды. После окончания биодegradации органического вещества происходит среды в результате нитрификации азотных соединений.

THE BIODEGRADATION DIAGRAM FOR PHENOL SEWAGE
ON THE BASE OF REACTION MEASUREMENTS

S u m m a r y

The continuous reaction measurements, taken in the periodic way during the biological treatment of phenol sewage with the method of activated sludge, confirmed that the process of these sewage degradation takes a phasic course.

Initially the physioal and chemical processes - the removal of excess volatile ammonia and the chemical oxidation of phenols proceeding under the influence of aeration - have a decisive effect on the changes of medium reaction.

Next there dominate the processes of phenol compounds biological decomposition through the organic acids to carbon dioxide and water. When the organic substance biodegradation is finished the medium is acidified, as the result of nitrification of nitric compounds.