

Porównanie skuteczności usuwania WWA ze środowiska wodnego z wykorzystaniem biowęgli

Comparison of the effectiveness of removing PAHs from the aquatic environment with the use of biochars

AGATA ROSIŃSKA

DOI 10.36119/15.2023.10.7

Celem badań było porównanie skuteczności usuwania WWA ze środowiska wodnego w wyniku sorpcji na biowęglach otrzymanych z pomiotu kurzego oraz komunalnych osadów ściekowych. Proces sorpcji prowadzono dla dawek biowęgli 50 i 100 mg/l. Dla każdej dawki biowęglu czas kontaktu z WWA wynosił 90 i 120 minut. Najlepsze wyniki uzyskano dla dawki biowęglu 100 mg/l i czasu kontaktu 120 minut. Dla biowęglu z pomiotu kurzego i z osadu ściekowego stężenie benzo(a)pirenu obniżyło się odpowiednio o 87,2 i 78,7% natomiast dla czterech WWA normowanych w wodzie przeznaczonej do spożycia sumaryczne stężenie obniżyło się odpowiednio o 83,5 i 80,2%. Dla pozostałych WWA większą sorpcję zaobserwowano dla dibenzo(a,h)antracenu, stężenie tego związku obniżyło się o 83,2%. Najmniejsze zmiany wykazano dla naftalenu, którego stężenie zmniejszyło się o 68,5%. Nie wykazano istotnych statystycznie różnic pomiędzy sorpcją na biowęglu z pomiotu kurzego i osadu ściekowego. *Słowa kluczowe: adsorpcja, biowęgiel, osad ściekowy, pomiot kurzy, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, woda*

The aim of the study was to compare the effectiveness of removing PAHs from the aquatic environment as a result of adsorption on biochars obtained from chicken manure and municipal sewage sludge. The sorption process was carried out for doses of biochars of 50 and 100 mg/L. For each dose of biochar, the contact time with PAHs was 90 and 120 minutes. The best results were obtained for a biochar dose of 100 mg/L and a contact time of 120 minutes. For biochar from chicken manure and sewage sludge, the concentration of benzo(a)pyrene decreased by 87.2 and 78.7%, respectively, while for four PAHs standardized in drinking water, the total concentration decreased by 83.5 and 80.2%, respectively. For the remaining PAHs, higher sorption was observed for dibenzo(a,h)anthracene, the concentration of this compound decreased by 83.2%. The smallest changes were shown for naphthalene, the concentration of which decreased by 68.5%. There were no statistically significant differences between sorption on biochar from chicken manure and sewage sludge.

Keywords: adsorption, biochar, sewage sludge, chicken manure, polycyclic aromatic hydrocarbons, water

Wprowadzenie

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) wykryto w powietrzu, glebie, osadach, wodach zbiorników, w tkankach zwierząt i roślin wodnych [1]. WWA są bardzo istotnymi zanieczyszczeniami ze względu na ich rakotwórczość, właściwości mutagenne i toksyczne oraz trwałe charakter [2]. Jako niepolarne i hydrofobowe związki organiczne mogą pochodzić z działalności gospodarczej człowieka, takiej jak niecałkowite spalanie lub piroliza materiałów organicznych, procesów wytwarzania energii w elektrowniach i elektrociepłowniach, emisji gazów i dymów z zakładów przemysłowych, motoryzacji (spaliny samochodowe, ścieranie się opon) oraz dymów z kotłow-

ni i pieców domowych. WWA są również uwalniane do środowiska w wyniku procesów naturalnych. Jednak to źródła z działalności gospodarczej człowieka dostarczają ponad 90% całkowitej ilości WWA obecnych w środowisku. WWA ze względu na ilość pierścieni benzenowych można podzielić na związki o niskiej masie cząsteczkowej (2-3-4 pierścieniowe tzw. LMW-WWA) oraz związki o dużej masie cząsteczkowej (5-6 pierścieniowe tzw. HMW-WWA) [1]. Za toksyczne działanie w środowisku odpowiedzialne są tylko WWA rozpuszczone i biodostępne. Biodostępne WWA są dobrze przyswajane przez rośliny i drobnoustroje ze względu na ich właściwości lipofilowe, tym samym związki te łatwo przedostają się do łańcuchów pokarmowych stając się zagrożeniem dla

fauny, flory i zdrowia ludzi. Choć istnieje ponad 200 różnych rodzajów WWA, ze względu na wysoką toksyczność i możliwe mutagenne działanie Agencja Ochrony Środowiska Stanów Zjednoczonych (USEPA) zaklasyfikowała 16 WWA do priorytetowej listy zanieczyszczeń [3-5].

Szczególnie istotna jest zawartość WWA w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Źródłem zaopatrzenia mieszkańców w wodę do spożycia są ujęcia wód podziemnych i powierzchniowych. Wody przeznaczone do spożycia przez ludzi powinny spełniać określone wymagania [6]. Dokumentem regulującym dopuszczalne stężenie WWA w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi jest Dyrektywa Parlamentu Europejskiego

i Rady (UE) 2020/2184, 2020. W Polsce obowiązującym aktem prawnym jest Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi [7,8]. W obydwu dokumentach normowane jest stężenie benzo(a)pirenu oraz sumy czterech WWA tj. benzo(b)fluorantenu, benzo(k)fluorantenu, benzo(g,h,i)perylenu i indeno(1,2,3-cd)pirenu. W wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi dopuszczalne stężenie benzo(a)pirenu wynosi 0,01 µg/l, a dla sumy czterech WWA 0,1 µg/l. Innym dokumentem regulującym dopuszczalne stężenie WWA jest Rozporządzenie Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dnia 29 sierpnia 2019 r. w sprawie wymagań, jakim powinny odpowiadać wody powierzchniowe wykorzystywane do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia przez ludzi, w którym dopuszczalne stężenie WWA w wodach kategorii A₁ i A₂ wynosi 0,0002 mg/l, a dla A₃ 0,001 mg/l [9].

Do usuwania WWA ze środowiska stosuje się wiele technik, takich jak fotokataliza, obróbka elektrochemiczna, zaawansowane procesy utleniania oraz selektywna adsorpcja na węglu. W porównaniu z innymi wyżej wymienionymi procesami oczyszczania, węgiel aktywny ma przewagę w usuwaniu WWA ze ścieków [10]. W ostatnich latach poszukuje się nowych i tanich sorbentów. Biowęgiel jest produktem bogatym w C, wytwarzanym podczas pirolizy biomasy, takiej jak drewno, odchody zwierzęce, resztki poźniwne, odpady komunalne i bioprodukty. Pod wpływem wysokiej temperatury podczas pirolizy odpadów organicznych do biowęgla powstaje wiele aktywnych grup funkcyjnych – zarówno donorów, jak i akceptorów elektronów. Dlatego powierzchnia biowęgla jest wyposażona w obszary o właściwościach kwaśnych i zasadowych, które wykazują różne powinowactwo do wiązania cząsteczek wody [10, 11]. Dzięki temu zjawisku biowęgiel reaguje zarówno ze składnikami organicznymi, jak i mineralnymi, wykazując tym samym zdolność do tworzenia kompleksów mineralno-organicznych oraz okłudowania minerałów [12, 13]. Ta szczególna właściwość determinuje potencjalne zastosowania biowęgla do usuwania zanieczyszczeń i ograniczania biodostępności wielu substancji organicznych, środków ochrony roślin oraz pierwiastków śladowych, w tym metali ciężkich, dla roślin [14-17]. Wykazano, że biowęgle charakteryzują się dużym powinowactwem do zanieczyszczeń organicznych (np. WWA, PCB) [10, 18], dlatego materiały te mogą

potencjalnie stanowić alternatywę dla węgla aktywnego. Biowęgiel, w przeciwieństwie do węgla aktywnego zawiera frakcję niewęglową, która dodatkowo może reagować z zanieczyszczeniami obecnymi w glebie, zwiększając efektywność sorpcji. Biowęgiel jest bardziej ekologicznym i bardziej optymalnym materiałem w porównaniu z węglem aktywnym. Efektywność sorpcji na biowęglu różnych zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych zależy od temperatury podczas pirolizy termicznej przemiany odpadów w biowęgiel. Wzrost temperatury pirolizy powoduje wzrost powierzchni właściwej i porowatości biowęgla. Wysokie temperatury pirolizy pozwalają na produkcję biowęgla, które dzięki większej powierzchni właściwej, mikroporowatości i hydrofobowości są skuteczne w sorpcji zanieczyszczeń organicznych [11].

Doniesienia literaturowe potwierdzają możliwości sorpcyjne biowęgla w celu usuwania WWA z zanieczyszczonych gleb. Oleszczuk i in. (2012) wykazali, że biowęgiel może usunąć około 57% WWA występujących w osadach ściekowych [19]. Beesley i in. (2010) zastosowali biowęgiel do usuwania WWA z zanieczyszczonej gleby, zmniejszając toksyczny wpływ na mikroorganizmy oraz rośliny z powodu immobilizacji tych związków w glebie [20]. Badania te dają podstawę do stwierdzenia, że biowęgle mogą sprawdzić się jako sorbenty do usuwania WWA z roztworów wodnych. Wykazano, że wielkość cząstek biowęgla w ogóle lub w niewielkim stopniu wpływa na sorpcję WWA [4, 21]. Jednak im mniejszy rozmiar cząstek, tym krótszy czas do uzyskania stanu równowagi sorpcji [22]. Sorpcja WWA na biowęglu jest głównie funkcją temperatury produkcji biowęgla i struktury WWA. Badania Liu i in. (2021) wykazały, że wraz z wyższą temperaturą pirolizy stosowaną do otrzymywania biowęgla z pomiotu kurzego poprawiała się skuteczność usuwania naftalenu [23]. Największą zdolność adsorpcji uzyskano dla biowęgla otrzymanego w temperaturze 700°C. Węglowodory aromatyczne jako związki o niewielkiej polarności mogą być kowalencyjnie związane z polarną powierzchnią biowęgla. W rezultacie sorpcja WWA na biowęglu jest związana z aromatycznością tych związków [24].

Gopinath i in. (2021) proponują zastosowanie biowęgla otrzymanego z osadów ściekowych, jako adsorbent zanieczyszczeń obecnych w ściekach [25]. Rozwiązanie to jest zgodne z celem zrównoważonego odzyskiwania zasobów i promuje gospodarkę o obiegu zamkniętym (GOZ)

opartą na ściekach. GOZ zaleca aby odpady powstające w obrębie przedsiębiorstwa traktować jak materiał, który można wykorzystywać w jego obszarze lub przekazać na potrzeby produkcji innego przedsiębiorstwa. Istnieje możliwość odzyskania ze ścieków energii, surowców, co może przyczynić się do polepszenia bilansu ekonomicznego przedsiębiorstwa [26]. Inną propozycją jest wykorzystanie osadów ściekowych do otrzymywania biowęgla, materiału służącego między innymi jako sorbent [25]. Możliwość ponownego użycia i łatwa dostępność tego rodzaju biowęgla sprawia, że jest to ekonomicznie optymalny materiał do oczyszczania ścieków. Literatura nie podaje zbyt wielu przykładów badań nad efektywnością usuwania WWA z wody i ścieków z wykorzystaniem biowęgla otrzymanego z komunalnych osadów ściekowych czy z pomiotu kurzego. Z tego powodu w niniejszej pracy zaproponowano zastosowanie biowęgla z wyżej wymienionych odpadów do usuwania WWA ze środowiska wodnego. Postawiono hipotezę, że zawartość WWA w wodzie po procesie adsorpcji zależy od dawki biowęgla i czasu kontaktu z zanieczyszczonym medium. Dlatego celem niniejszej pracy jest porównanie skuteczności usuwania WWA ze środowiska wodnego w wyniku sorpcji na biowęglu otrzymanym z komunalnych osadów ściekowych i pomiotu kurzego z zastosowaniem różnych dawek biowęgla, przy różnych czasach kontaktu, co jest nowym elementem wiedzy w tej dziedzinie. Efektywność procesu oceniano na podstawie wyników analizy stężenia WWA w wodzie przed i po procesie sorpcji. Przeprowadzone badania pozwolą poszerzyć wiedzę na temat możliwości sorpcyjnych biowęgla w celu uzyskania wody spełniającej kryteria stężenia WWA zarówno w wodzie do picia, jak i wodach powierzchniowych wykorzystywanych do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia przez ludzi. Otrzymane wyniki stanowią teoretyczne i praktyczne wsparcie dla badań nad nowymi i tanimi metodami usuwania WWA ze środowiska wodnego.

Materiały i metodyka badawcza

Osady ściekowe pozyskano z miejskiej, mechaniczno-biologicznej oczyszczalni ścieków zlokalizowanej na terenie województwa śląskiego: (54°11'25"N 16°10'54"E). Pobierano osady po procesie fermentacji, które były odwodnione mechanicznie. Osady ściekowe pobrano latem 2021 r. Zgodnie z danymi literaturowymi [19] do doświadczeń pobrano próbki

reprezentatywne, które wymieszano, wysuszone na powietrzu (ok. 25°C przez kilka tygodni) w ciemności, zmielono i przetrarto przez sito o średnicy oczek 2 mm. Tak przygotowane próbki osadów ściekowych przechowywano w szklanych pojemnikach, a następnie poddawano procesowi pirolizy. Biowęgiel był wyprodukowany w 30 minutowej autotermicznej pirolizie biomasy (w postaci pelletu), w warunkach ograniczonej ilości tlenu. Proces został przeprowadzony w reaktorze w warunkach ciśnienia atmosferycznego, z prędkością osiową rzędu 0,5-1 cm/s. Wysokie tempo nagrzewania rozdrobnionej biomasy zapewniało bardzo dobre i intensywne mieszanie wsadu oraz bezpośredni kontakt ziaren biomasy z powierzchnią retorty. Szczegóły dotyczące procesu pirolizy zostały opublikowane przez producentów tych biowęgla [27, 28].

Pomiot drobiowy pobrano z fermy drobiu zlokalizowanej w południowej Polsce, w której w każdym cyklu produkcyjnym hodowano 120 000 kur niosek i 1 mln brojlerów w systemie klatkowym. Drób żywiony jest zindywidualizowaną paszą pozyskiwaną z ziaren zbóż dostarczanych przez lokalnych rolników. Pomiot kurzy poddano termicznej konwersji w reaktorze do pirolizy (PRW-S100x780/11) w atmosferze azotu (5 l/min). Szczegóły dotyczące procesu pirolizy zostały opublikowane przez producentów tych biowęgla [29]. Po zakończeniu procesu pirolizy próbki pozostawiono w reaktorze do osiągnięcia temperatury pokojowej. Próbkę biowęgla przechowywano w szczelnie zamkniętych pojemnikach w temperaturze pokojowej.

Przed przystąpieniem do badań właściwych przeprowadzono badania weryfikujące zawartość WWA w biowęgla. W tym celu rozdrobniony i zhomogenizowany biowęgiel w ilości 1 g poddano ekstrakcji metodą Soxhleta. Proces ekstrakcji prowadzono przez 12 godz. za pomocą toluenu w temperaturze 110°C [30, 31]. Następnie ekstrakt zatężono do 1 ml i oczyszczono. Otrzymane ekstrakty analizowano metodą kapilarnej chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (CGC/MS).

Badania sorpcji WWA za pomocą biowęgla prowadzono dla wody destylowanej modyfikowanej mieszaniną wzorcową PAH MIX A firmy RESTEK. Podczas modyfikacji uzyskano sumaryczne stężenie czterech normowanych WWA dwukrotnie wyższe od dopuszczalnego w wodzie do picia. Biowęgiel z osadu ściekowego oraz pomiotu kurzego otrzymano w różnych reaktorach do pirolizy i struktura otrzymanych biowęgla była różna dlatego w celu ich ujednoczenia do procesu ad-

sorpcji każdy rodzaj biowęgla został rozdrobniony, zmielony i przesiany przez sito o średnicy oczek 100 µm [10]. W celu przeprowadzenia procesu adsorpcji do każdej próbki wody destylowanej modyfikowanej mieszaniną wzorcową PAH MIX A o objętości 500 ml dodawano biowęgiel w dwóch dawkach 50 i 100 mg/l wytypowanych na podstawie badań wstępnych [32]. Tak przygotowane próbki poddawano mieszaniną na mieszadle magnetycznym z prędkością 1500 obr./min. Dla poszczególnych dawek biowęgla czas kontaktu z WWA wynosił 90 i 120 minut [32]. Każde doświadczenie przeprowadzono dwukrotnie.

Do separacji WWA z wody wykorzystano metodę SPE stosując dyski ekstrakcyjne BAKERBOND Speedisk® C18, 50 mm. Ekstrakty przepłukano i zatężono do 1 ml w strumieniu azotu. Tak przygotowane ekstrakty poddano analizie metodą CGC/MS. Rozdział przeprowadzono stosując kolumnę DB-5 (30 m x 32 mm x 1 µm). Do detekcji wykorzystano spektrometr masowy MS 800, pracujący w selektywnym trybie monitorowania jonów. Analizę przeprowadzono zgodnie z zaprogramowanym wzrostem temperatury: 40°C – 40°C/min, 120°C – 5°C/min, 280°C – 15 min. Granice wykrywalności (stosunek sygnału do szumu) wahały się od 5 pg/l dla najmniej hydrofobowych WWA do 0,1 pg/l dla najbardziej hydrofobowych. W celu zweryfikowania przyjętej procedury wyznaczono wartości odzysków dla węglowodorów aromatycznych o małej masie molowej. W tym

celu do próbki wody destylowanej wprowadzono mieszaninę standardową 16 PAH MIX A firmy RESTEK i przeprowadzono oznaczenie ilościowo-jakościowe WWA zgodnie z opisaną powyżej procedurą. Odzysk wahał się w zakresie od 50,4% (naftalen) do 92,8% (fenantren). W obliczeniach stężenia uwzględniono wartości odzysków. Oznaczenia WWA wykonano w trzech powtórzeniach. Przedstawione wyniki są wartościami średnimi, obliczono również odchylenie standardowe.

Wyniki badań

Wyniki zmian stężenia WWA w wodzie modelowej po adsorpcji z użyciem biowęgla przy różnych dawkach i czasach kontaktu przedstawiono w tabelach 1 i 2. Wyniki badań weryfikujących zawartość WWA w biowęglach wykazały, że stężenia tych związków były poniżej granicy detekcji tj. 0,01 ng/l.

Otrzymane wyniki wykazały, że zastosowanie biowęgla wpłynęło na obniżenie stężenia analizowanych WWA w wodzie modelowej zarówno dla biowęgla z pomiotu kurzego i osadu ściekowego. Zaobserwowano, że wydłużanie czasu kontaktu poprawia efektywność usuwania WWA. Dla obydwu rodzajów biowęgla lepsze rezultaty uzyskano przy dawce 100 mg/l i czasie kontaktu 120 min (Tabela 1). W tych warunkach stężenie benzo(a)pirenu dla biowęgla z pomiotu kurzego i biowęgla z osadu ściekowego obniżyło się o odpowiednio o 87,2 i 78,7%, a suma

Tabela 1. Stężenie WWA (ng/l) w wodzie po procesach adsorpcji na biowęglach przy dawce 100 mg/l i czasie kontaktu 90 oraz 120 min

Table 1. PAH concentration (ng/L) in water and after adsorption with biochar dose 100 mg/L, contact time 90 and 120 min

WWA	Woda modelowa	Biowęgiel z pomiotu kurzego		Biowęgiel z osadów ściekowych	
		Czas kontaktu, min			
		90	120	90	120
Benzo(a)piren	48,56	6,43	6,23	21,34	8,59
Benzo(b)fluoranten	48,92	20,57	8,72	22,24	10,52
Benzo(k)fluoranten	50,22	21,02	9,12	22,45	10,46
Benzo(g,h,i)perylene	50,84	18,58	7,15	19,47	9,47
Indeno(1,2,3-cd)piren	49,69	19,35	8,00	18,69	9,00
Σ 4 WWA	199,67	79,52	32,99	82,85	39,45
Naftalen	48,34	35,37	17,26	37,39	16,37
Acenaftylen	45,48	31,49	12,68	33,29	13,57
Acenaften	46,60	31,57	14,17	33,34	13,72
Fluoren	45,37	32,17	10,27	33,92	11,84
Fenantren	45,01	33,12	10,35	33,46	12,79
Antracen	44,73	32,29	11,68	33,74	12,58
Fluoranten	45,24	30,18	12,46	31,58	12,31
Piren	44,23	28,29	11,37	30,79	12,58
Benzo(a)antracen	42,27	30,17	10,34	32,50	11,40
Chrysen	43,35	33,40	9,28	33,15	11,40
Dibenzo(a,h)antracen	42,40	23,55	8,59	25,29	9,68

Tabela 2. Stężenie WWA (ng/l) w wodzie po procesach adsorpcji na biowęgłach przy dawce 50 mg/l i czasie kontaktu 90 oraz 120 min

Table 2. PAH concentration (ng/L) in water and after adsorption with biochar dose 50 mg/L, contact time 90 and 120 min

WWA	Woda modelowa	Biowęgiel z pomiotu kurzego		Biowęgiel z osadów ściekowych	
		Czas kontaktu, min			
		90	120	90	120
Benzo(a)piren	48,56	33,27	25,35	36,24	29,27
Benzo(b)fluoranten	48,92	34,52	28,17	35,37	30,10
Benzo(k)fluoranten	50,22	33,50	28,14	34,12	28,20
Benzo(g,h,i)perylen	50,84	32,19	26,93	33,39	29,25
Indeno(1,2,3-cd)piren	49,69	31,60	24,33	33,83	26,59
Σ 4 WWA	199,67	131,81	107,57	136,71	114,14
Naftalen	48,34	40,28	33,38	41,47	37,25
Acenaftylen	45,48	38,27	32,19	40,47	35,17
Acenaften	46,6	38,50	34,10	40,79	34,59
Fluoren	45,37	41,48	33,64	39,92	34,35
Fenantren	45,01	38,20	32,72	39,51	33,16
Antracen	44,73	36,71	31,05	35,89	31,49
Fluoranten	45,24	31,93	26,59	33,48	27,83
Piren	44,23	33,51	26,20	35,24	30,10
Benzo(a)antracen	42,27	33,48	26,61	36,80	29,36
Chrysen	43,35	37,12	28,61	36,20	29,49
Dibenzo(a,h)antracen	42,40	35,40	25,24	36,85	28,38

czterech normowanych WWA obniżyła się o 83,5 i 80,2% (rys.1). Biorąc pod uwagę wartości dopuszczalne WWA w wodzie przeznaczanej do spożycia przez ludzi, która dla benzo(a)pirenu wynosi 0,01 µg/l, a dla sumy czterech WWA 0,1 µg/l to powyższe warunki były skuteczne w eliminacji tych związków do poziomu poniżej wartości dopuszczalnych. Dla pozostałych WWA zalecanych do analizy przez Agencję Ochrony Środowiska (EPA) stężenie po adsorpcji na biowęgłach otrzymanym z pomiotu kurzego dla dawki 100 mg/l i czasu kontaktu 120 min zmniejszyło się dla 2-pierścieniowego naftalenu o 65,8%, dla 3-pierścieniowych WWA tj. acenaftyenu, acenaften, fluorenu, fenantrenu, antracenu od 70,7 do 80,2%, dla 4-pierścieniowych tj. fluorantenu, pirenu, benzo(a)antracenu, chryseny od 75,3 do 81,7% i 6-pierścieniowego dibenzo(a,h)antracenu o 83,2%. Przy tej samej dawce i czasie kontaktu 90 stężenie benzo(a)pirenu dla biowęgla z pomiotu kurzego i biowęgla z osadu ściekowego obniżyło się odpowiednio o 86,8 i 56,1% (rys.1). Analizując stężenia normowanych WWA, to powyższe warunki były skuteczne w usuwaniu benzo(b)fluorantenu, benzo(k)fluoranten, benzo(g,h,i)peryleny i indeno(1,2,3-cd)pirenu natomiast nie były wystarczające do obniżenia stężenia benzo(a)pireniu poniżej wartości dopuszczalnej. Dla pozostałych WWA zalecanych do analizy przez EPA przy dawce 100 mg/l i czasie kontaktu 90 min stężenie po adsorpcji na biowęgłach z pomiotu

kurzego zmniejszyło się dla 2-pierścieniowego naftalenu o 29,9% dla 3-pierścieniowych WWA od 35,8% (antracen) do 37,9% (fluoren), dla 4-pierścieniowych do 43,7% (piren) i 6-pierścieniowego dibenzo(a,h)antracenu o 54,1%.

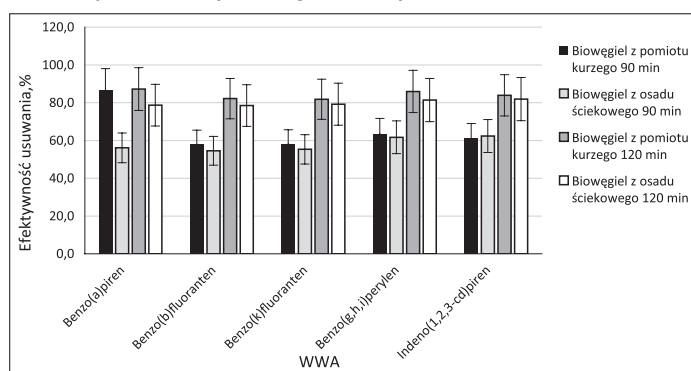
W przypadku biowęgla z osadu ściekowego (dawka 100 mg/l) w odniesieniu do pozostałych WWA zalecanych do analizy przez EPA stężenie po adsorpcji zmniejszyło się dla 2-pierścieniowego naftalenu o 67,6%, dla 3-pierścieniowych

WWA tj. acenaftyenu, acenaften, fluorenu, fenantrenu, antracenu od 72,3 do 74,2%, dla 4-pierścieniowych tj. fluorantenu, pirenu, benzo(a)antracenu, chryseny od 75,0 do 77,5% i 6-pierścieniowego dibenzo(a,h)antracenu o 81,1%. Przy tej samej dawce i czasie kontaktu 90 min stężenie benzo(a)pirenu obniżyło się o 56,1%, a efektywność usuwania sumy czterech normowanych WWA wynosiła 58,5%. Analizując stężenia normowanych WWA, to powyższe warunki były skuteczne w usuwaniu benzo(b)fluorantenu, benzo(k)fluoranten, benzo(g,h,i)peryleny i indeno(1,2,3-cd)pirenu natomiast nie były wystarczające do obniżenia stężenia benzo(a)pireniu poniżej wartości dopuszczalnej. Dla pozostałych WWA zalecanych do analizy przez EPA stężenie po adsorpcji na biowęgłach z osadu ściekowego zmniejszyło się dla 2-pierścieniowego naftalenu o 20,9% dla 3-pierścieniowych WWA od 35,9% (antracen i fenantren) do 34,5% (fluoren), dla 4-pierścieniowych do 38,8% (piren) i 6-pierścieniowego dibenzo(a,h)antracenu o 50,7%.

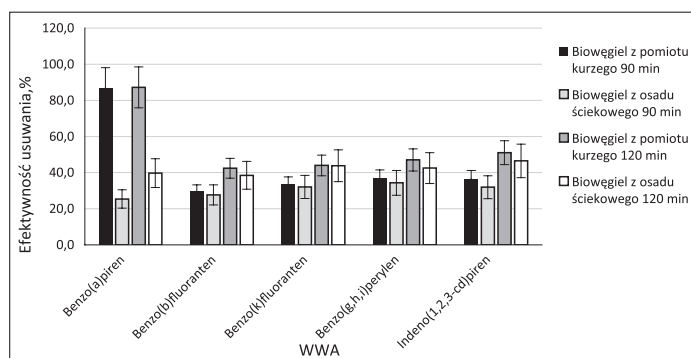
Przy mniejszej dawce tj. 50 mg/l efektywność usuwania WWA dla obydwu biowęgla była niższa w odniesieniu do dawki 100 mg/l (rys. 2). Zaobserwowano podobną regułę jak przy dawce 100 mg/l, że wydłużanie czasu kontaktu poprawia efektywność usuwania WWA.

Dla biowęgla otrzymanego z pomiotu kurzego stosując dawkę biowęgla równą 50 mg/l (Tabela 2) i czas kontaktu 90 min stężenie benzo(a)pirenu wynosiło 33,26 ng/l, sumaryczne stężenie czterech WWA

Rys. 1. Efektywność usuwania normowanych WWA na biowęgłach przy dawce 100 mg/l i czasie kontaktu 90 oraz 120 min Fig. 1. Removal efficiency of PAHs from water with biochar dose 100 mg/L, contact time 90 and 120 min



Rys. 2. Efektywność usuwania normowanych WWA na biowęgłach przy dawce 50 mg/l i czasie kontaktu 90 oraz 120 min Fig. 2. Removal efficiency of PAHs from water with biochar dose 50 mg/L, contact time 90 and 120 min



było równe 131,81 ng/l (obniżenie o 34,0%) (Tabela 2). Efektywność usuwania pozostałych analizowanych WWA zmniejszyła się dla 2-pierścieniowego naftalenu o 20,2%, dla 3-pierścieniowych WWA tj. acenaftylenu, acenaftenu, fluorenu, fenantrenu, antracenu od 19,9 do 24,8%, dla 4-pierścieniowych tj. fluorantenu, pirenu, benzo(a)antracenu, chrysenu od 26,6 do 36,6% i 6-pierścieniowego dibenzo(a,h)antracenu o 30,9%. Przy dawce 50 mg/l i czasie kontaktu 120 min stężenie benzo(a)pirenu wynosiło 25,35 ng/l (obniżenie o 47,8%), sumaryczne stężenie czterech WWA było równe 107,57 ng/l (obniżenie o 46,1%). Efektywność usuwania pozostałych analizowanych WWA zmniejszyła się dla 2-pierścieniowego naftalenu o 33,9%, dla 3-pierścieniowych WWA tj. acenaftylenu, acenaftenu, fluorenu, fenantrenu, antracenu od 29,5 do 36,4%, dla 4-pierścieniowych tj. fluorantenu, pirenu, benzo(a)antracenu, chrysenu od 43,4 do 47,9% i 6-pierścieniowego dibenzo(a,h)antracenu o 50,8%.

W przypadku biowęgla otrzymanego z osadu ściekowego dla dawki 50 mg/l i czasie kontaktu 90 stężenie benzo(a)pirenu wynosiło 36,24 ng/l (obniżenie o 25,4%), sumaryczne stężenie czterech WWA było równe 136,71 ng/l (obniżenie o 31,5%). Efektywność usuwania pozostałych analizowanych WWA była w zakresie od 17,2% (naftalen) do 29,9% (piren). Dla tej dawki podobnie jak w powyższych próbach wydłużenie czasu kontaktu poprawiło efektywność usuwania WWA i przy najdłuższym czasie kontaktu 120 min stężenie benzo(a)pirenu obniżyło się o 39,7%. Stężenie czterech normowanych WWA obniżyło się od 38,5% (benzo(b)fluoranten) do 46,5% (indeno(1,2,3-cd)perylene), ich stężenie sumaryczne zmniejszyło się o 42,8%. Przy tej samej dawce biowęgla i czasie kontaktu 120 min dla pozostałych WWA zalecanych do analizy przez EPA stężenie po adsorpcji zmniejszyło się dla 2-pierścieniowego naftalenu o 26,3%, dla 3-pierścieniowych WWA od 28,3% (acenaften) do 33,3% (fluoren), dla 4-pierścieniowych WWA od 40,1% (piren) do 44,7% (fluoranten) % i 6-pierścieniowego dibenzo(a,h)antracenu o 44,6%.

Badania wykazały, że lepsze rezultaty uzyskano dla większej dawki biowęgla. Zgodnie z danymi literaturowymi sorpcja WWA na biowęglu opiera się na: oddziaływaniu π - π między pierścieniami benzenowymi WWA i biowęgłem oraz sorpcji WWA w nanopory biowęgla. Ze wzrostem wielkości dawki biowęgla wzrastała ilość nanoporów i pojemność sorpcyjna [33]. Chcąc jednak ocenić zdolności sorp-

cyjne dla danego sorbentu, należałoby wykonać pełne analizy izoterm sorpcji/desorpcji. W niniejszej pracy nie przeprowadzono badań izoterm dla próbek po procesie.

W związku z tym, że literatura nie podaje przykładów wykorzystania biowęgla otrzymanego z komunalnych osadów ściekowych i pomiotu kurzego do sorpcji WWA ze środowiska wodnego wyniki badań odniesiono do danych sorpcji tych związków na węglu aktywnym. Valderrama i in. (2008) ocenili granulowany węgiel aktywny (GAC) jako odpowiedni sorbent do usuwania WWA z roztworów wodnych [34]. Wysoką skuteczność usuwania WWA z modelowego roztworu wodnego (woda destylowana zanieczyszczona roztworem wzorcowym WWA) na węglu aktywnym WG-12 potwierdziły badania innych autorów [35]. Efektywność usuwania rakotwórczych WWA wynosiła 100% dla benzo(g,h,i)perylenu, 99,8% dla benzo(k)fluorantenu, 97,1% dla benzo(a)pirenu, 96,7% dla benzo(b)fluorantenu i dinenzo(a,h)antracenu i 90,9% dla indeno(1,2,3-cd)pirenu. W przypadku zastosowanego w badaniach biowęgla przy maksymalnej dawce 100 mg/l i czasie kontaktu 120 min dla wymienionych WWA efektywność ich usuwania była niższa i mieściła się od 78,5% (benzo(b)fluoranten) do 82,3% (benzo(a)piren), ale stężenia tych związków po procesie sorpcji na biowęglu były poniżej wartości dopuszczalnych dla wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Niższa efektywność usuwania WWA na biowęglu w porównaniu z danymi literaturowymi dotyczącymi skuteczności usuwania WWA na węglu aktywnym nie dyskwalifikuje propozycji zastosowania biowęgla do sorpcji WWA. Za tą rekomendacją przemawiają otrzymane wartości stężenia normowanych WWA po procesie sorpcji na biowęglu, które były poniżej wartości dopuszczalnych określonych w odpowiednich aktach prawnych w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi tj. dla benzo(a)pirenu poniżej 0,01 $\mu\text{g/l}$ a dla sumy czterech WWA tj. benzo(b)fluorantenu, benzo(k)fluoranten, benzo(g,h,i)perylenu i indeno(1,2,3-cd)pirenu wynosi 0,1 $\mu\text{g/l}$. Innym argumentem przemawiającym za dalszymi badaniami nad wykorzystaniem biowęgla do sorpcji WWA są ich niskie koszty produkcji i sorpcji na biowęglu w porównaniu do dostępnych na rynku węgli aktywnych.

Należy podkreślić, że ostateczne zarekomendowanie zastosowania biowęgla do usuwania WWA ze środowiska wodnego czy ścieków wymaga dalszych badań, ponieważ przedstawione w artykule wyni-

ki otrzymano dla wody modelowej, która różni się składem jakościowym od wód rzeczywistych. Innym również ważnym aspektem, który należy uwzględnić przy wykorzystaniu biowęgla jako adsorbentu jest prawdopodobieństwo występowania WWA w biowęglu. Jak wykazały badania Hilber i in. (2022) WWA mogą być współtworzone podczas pirolizy substratu do otrzymania biowęgla [36]. Rzeczywista zawartość WWA w biowęglu może wahać się od pomijalnie niskiego do alarmująco wysokiego w zależności od warunków pirolizy i późniejszej jego aktywacji. Do tego potrzebne są odpowiednie regulacje prawne i ujednoczenie metod analitycznych ich oznaczania.

Podsumowanie

Zastosowanie biowęgla z pomiotu kurzego i osadów ściekowych wpłynęło na obniżenie stężenia analizowanych WWA w wodzie modelowej. Wykazano, że wydłużenie czasu kontaktu poprawia efektywność usuwania WWA. Najlepsze rezultaty dla obydwu biowęgli uzyskano przy dawce biowęgla 100 mg/l i czasie kontaktu 120 min. Dla obydwu sorbentów otrzymano porównywalne wyniki. W wyniku sorpcji WWA na biowęglu otrzymanym z pomiotu kurzego i osadu ściekowego stężenie benzo(a)pirenu obniżyło się odpowiednio o 87,2 i 78,7%, suma czterech normowanych WWA obniżyła się odpowiednio o 83,5 i 80,2%. Wartości stężenia normowanych WWA po procesie sorpcji na obydwu biowęglach dla dawki 100 mg/l i czasie kontaktu 120 min były poniżej wartości dopuszczalnych określonych w odpowiednich aktach prawnych w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Otrzymane wyniki przemawiają za wykorzystaniem biowęgla do sorpcji WWA ze środowiska wodnego również ze względów ekonomicznych gdzie koszty otrzymania biowęgla są niskie w porównaniu do stosunkowo drogiej dostępnych na rynku węgli aktywnych. Ostateczne zarekomendowanie zastosowania biowęgla do usuwania WWA ze środowiska wodnego wymaga dalszych badań w warunkach rzeczywistych. Przedstawione w niniejszym artykule wyniki ilościowo-jakościowych zmian WWA po procesach sorpcji na biowęglach, stanowią wstęp do badań w warunkach rzeczywistych, na wodach powierzchniowych. Biorąc pod uwagę prawdopodobieństwo obecności WWA w biowęglu, które mogą być współtworzone podczas pirolizy substratu, ze względu na zagrożenie dla zdrowia, WWA muszą

być oznaczane w biowęglu wykorzystywanym jako sorbent do immobilizacji zanieczyszczeń z różnych elementów środowiska.

Podziękowania:

Badania sfinansowane ze środków przeznaczonych na badania statutowe nr: BS-PB-400-301/23.

Temat zaprezentowany podczas II Konferencji Naukowo-Technicznej „Nauka-Technologia-Środowisko” w dniach 27-29 września 2023 r. w Wiśle. Konferencja finansowana przez Ministra Edukacji i Nauki w ramach programu „Doskonała nauka” – moduł „Wsparcie konferencji naukowych” (projekt nr DNK/SP/546599/2022).



LITERATURA

- [1] Grmasha R., Abdulameer M.H., Stenger-Kovács C., Al-sareji O.J., Al-Gazali Z., Al-Jubori R.A., Meiczinger M., Hashim K.S., Polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface water and sediment along Euphrates River system: Occurrence, sources, ecological and health risk assessment, *Marine Pollution Bulletin*, 187(2023), 114568. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.114568>.
- [2] Manoli E., Samara C., Polycyclic aromatic hydrocarbons in natural waters: sources, occurrence and analysis, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 18(1999), 417-428. [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(99\)00111-9](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(99)00111-9).
- [3] Zhang Z.L., Hong H.S., Zhou J.L., Yu G., Phase association of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Minjiang river Estuary, China. *Sci. Total Environ.*, 323(2004), 71-86. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2003.09.026.
- [4] Lamichhane S., Krishna B.K.C., Sarukkalige R., Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) removal by sorption: A review, *Chemosphere* 148(2016), 336-353. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.01.036>.
- [5] Kronenberg M., Trably E., Berent N., Patureau D., Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons: Using microbial bioelectrochemical systems to overcome an impasse, *Environ. Pollut.*, 231(2017), 509-523. DOI: 10.1016/j.envpol.2017.08.048.
- [6] Szpak D., Boryczko K., Żywiec J., Rak J., Metody matrycowe wykorzystywane w analizie ryzyka ujęć wody, *INSTAL*, 7-8(2021) 40-44, DOI 10.36119/15.2021.7-8.6
- [7] Directive (EU) 2020/2184 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2020 on the quality of water intended for human consumption (recast) (Text with EEA relevance), 2020.
- [8] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi.
- [9] Rozporządzenie Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dnia 29 sierpnia 2019 r. w sprawie wymagań, jakim powinny odpowiadać wody powierzchniowe wykorzystywane do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia przez ludzi.
- [10] Li h., Qu R., Chao L., Guo W., Han X., he F., Ma Y., Xing B., Selective removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from soil washing effluents using biochars produced at different pyrolytic temperatures, *Bioresource Technology*. 163(2014), 193-198. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.04.042>.
- [11] Van Zwieten L., Kimber S., Morris S., Chan K., Downie A., Rust J., Cowie A., Effects of biochar from slow pyrolysis of papermill waste on agronomic performance and soil fertility, *Plant Soil*, 327(2010), 235-246. DOI:10.1007/s11104-009-0050-x.
- [12] Verheijen F., Jeffery S., Bastos A.C., van der Velde, M., Diafas I., Biochar Application to Soils. A Critical Scientific Review of Effects on Soil Properties, Processes and Functions, JRC Scientific and Technical Report. 2010. Available online: <https://citeseerx.ist.psu.edu/document?repid=rep1&type=pdf&doi=d4820b6eee62448424730a1aa22fd507cd452a0> (accessed on 25 Marz 2023).
- [13] Glaser B., Balashov E., Haumaier L., Guggenberger G., Zech W., Black carbon in density fractions of anthropogenic soils of the Brazilian Amazon region, *Org. Geochem.* 31(2000), 669-678. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(00\)00044-9](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(00)00044-9).
- [14] Zhang Q., Du Z., Lou Y., He X., A one-year short-term biochar application improved carbon accumulation in large macroaggregate fractions, *Catena*, 127(2015), 26-31. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2014.12.009>.
- [15] Inyang M., Gao B. Yao Y., Xue Y., Zimmerman, A., Pullammanappallil P., Cao X., Removal of heavy metals from aqueous solution by biochars derived from anaerobically digested biomass, *Bioresour. Technol.* 110(2012), 50-56. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.01.072>.
- [16] Jiang J., Xu R.K., Jiang T.Y., Li Z., Immobilization of Cu (II), Pb (II) and Cd (II) by the addition of rice straw derived biochar to a simulated polluted Ultisol, *J. Hazard. Mater.*, 229(2012), 145-150. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.05.086>.
- [17] Barati M., Safarzadeh S., Mowla D., Bakhtari F., Najafian A., Tavakoli F., The ameliorating effect of poultry manure and its biochar on petroleum-contaminated soil remediation at two times of cultivation, *J. Chem. Health Risks*, 11(2022), 33-46 DOI:10.22034/JCHR.2020.1900546.1136
- [18] Wang F., Ren X., Sun H., Ma S., Zhu H., Xu J., Sorption of polychlorinated biphenyls onto biochars derived from corn straw and the effect of propranolol, *Bioresource Technology*, 219(2016) 458-465. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.08.006>.
- [19] Oleszczuk P., Hale S.E., Lehmann J., Cornelissen G., Activated carbon and biochar amendments decrease pore-water concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sewage sludge, *Bioresour. Technol.*, 111(2012), 84-91. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.02.030>.
- [20] Beesley L., Moreno-Jimenez E., Gomez-Eyles J.L., Effects of biochar and greenwaste compost amendments on mobility, bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi-element polluted soil, *Environ. Pollut.*, 158(2010), 2282-2287. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.02.003>.
- [21] Hale S.E., Hanley K., Lehmann J., Zimmerman A., Cornelissen G., Effects of chemical, biological, and physical aging as well as soil addition on the sorption of pyrene to activated carbon and biochar, *Environ. Sci. Technol.*, 45(2011), 10445-10453. DOI: 10.1021/es202970x
- [22] Zheng W., Guo M., Chow T., Bennett D.N., Rajagopalan N., Sorption properties of greenwaste biochar for two triazine pesticides, *J. Hazard. Mater.*, 181(2010), 121-126. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.04.103>.
- [23] Liu Ch., Yin Z., Hu D., Mo F., Chu R., Zhu L., Hu Ch., Biochar derived from chicken manure as a green adsorbent for naphthalene removal, *Environmental Science and Pollution Research* 28 (2021), 36585-36597. DOI: 10.1007/s11356-021-13286-x.
- [24] Cornelissen G., Gustafsson Ö., Bucheli T.D., Jonker M.T.O., Koelmans A.A., van Noort P.C.M., Extensive sorption of organic compounds to black carbon, coal, and kerogen in sediments and soils: mechanisms and consequences for distribution, bioaccumulation, and biodegradation, *Environ. Sci. Technol.* 39(2005), 6881-6895. DOI: 10.1021/es050191b.
- [25] Gopinath A., Divyapriya G., Srivastava V., Laiju A.R., Nidheesh P.V., Kumar M.S., Conversion of sewage sludge into biochar: A potential resource in water and wastewater treatment, *Environ. Res.*, 194(2021), 110656. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110656>.
- [26] Poproch D., Cimochowicz-Rybicka M., Górka J., Łuszczek B., Gospodarka osadami ściekowymi w miejskiej oczyszczalni ścieków, *INSTAL* 10(2022), 47-50. DOI: DOI 10.36119/15.2022.10.6
- [27] Bis Z., Kobyłecki R., Ścisłowska M., Zarzycki R., Biochar – Potential tool to combat climate change and drought, *Ecohydrol. Hydrobiol.*, 18(2018), 441-453. <https://doi.org/10.1016/j.ecohyd.2018.11.005>.
- [28] Ścisłowska M., Włodarczyk R., Kobyłecki R., Bis Z., Biochar to improve the quality and productivity of soils, *J. Ecol. Eng.*, 2015(16), 31-35. DOI:10.12911/22998993/2802.
- [29] Sobik-Szołtysek J., Wystalska K., Malińska K., Meers E., Influence of Pyrolysis Temperature on the Heavy Metal Sorption Capacity of Biochar from Poultry Manure, *Materials*, 14(2021), 6566; <https://doi.org/10.3390/ma14216566>.
- [30] Tomczyk B., Siatecka A., Jędruchiewicz K., Sochacka A., Bogusz A., Oleszczuk P., Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) persistence, bioavailability and toxicity in sewage sludge – or sewage sludge-derived biochar-amended soil, *Sci. Total Environ.*, 747(2020) 141123. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141123>.
- [31] Wang C., Wang Y., Herath, H.M.S.K., Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in biochar – Their formation, occurrence and analysis: A review. *Organic Geochemistry*, 114(2017), 1-11. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2017.09.001>.
- [32] Dąbrowska L., Karwowska B., Rosińska A., Sperczyńska E., Oczyszczanie wody w procesach hybrydowych, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2021, ISBN 978-83-7193-778-1.
- [33] Sander M., Pignatello J.J., Characterization of charcoal adsorption sites for aromatic compounds: insights drawn from single-solute and bi-solute competitive experiments, *Environ. Sci. Technol.*, 39(2005) 1606-1615. <https://doi.org/10.1021/es049135l>.
- [34] Valderrama C., Gamisans X., De las Heras A., Farran A., Cortina J.L., Sorption Kinetics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Removal using Granular Activated Carbon: Intraparticle Diffusion Coefficients, *J. Hazard. Mater.* 157(2008), 386-96. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.12.119>.
- [35] Smol M., Włodarczyk-Makuła M., Włóka D., The Effectiveness Adsorption of Carcinogenic PAHs on Mineral and on Organic Sorbents, *Scientific Journals of the Higher School of Labor Protection Management in Katowice*, 10(2014), 5-18.
- [36] Hilber I., Blum F., Schmidt H.P., Bucheli T.D., Current analytical methods to quantify PAHs in activated carbon and vegetable carbon (E153) are not fit for purpose, *Environ. Pollut.*, 309(2022), 119599. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.119599>.