

Tytuł: Pomiar parametrów sumarycznych – Chemia analityczna, jako niezbędne narzędzie podczas pracy oczyszczalni ścieków.

Julia Juchnowicz- Zielińska¹, Bartłomiej Cieślik^{1*}, Jacek Namieśnik¹

¹ Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii Analitycznej.

* autor korespondencyjny:

email: bartlomiej.cieslik@pg.edu.pl

telefon: 58 347 16 01

Streszczenie

Mimo upływu ponad 100 lat od opracowania pierwszych metod oznaczania liczbowych parametrów sumarycznych w próbkach z oczyszczalni ścieków, powszechnie używane metody są wciąż czasochłonne, a wykorzystanie toksycznych odczynników nieuniknione. Istotnym celem stawianym przed nowoczesną analityką chemiczną jest udoskonalenie metod analitycznych w sposób maksymalnie ograniczający negatywny wpływ na środowisko, zapewniający równocześnie uzyskanie precyzyjnego i dokładnego wyniku pomiaru. Ostatnie lata dynamicznego rozwoju chemii analitycznej pozwoliły na opracowanie wielu alternatywnych metod wykonywania oznaczeń parametrów sumarycznych. Pomiar BZT jest zazwyczaj czasochłonny (szczególnie jeśli chodzi o klasyczne procedury oznaczania wartości tego parametru), co wyklucza możliwość wykorzystania go do bieżącego monitorowania parametrów procesowych i ich optymalizacji. Nowe technologie wykorzystujące bioczujniki umożliwiają monitorowanie wspomnianego parametru na bieżąco. Do pomiaru ChZT klasycznymi metodami wykorzystuje się silnie toksyczne odczynniki, dąży się więc do ich eliminacji przez rozwój metod elektrochemicznych. Wspomniane metody wymagają jeszcze dopracowania, ale z dużym prawdopodobieństwem znajdą zastosowanie w praktyce laboratoryjnej.

Abstract

Despite the fact that over 100 years passed since the first method for total parameters determination was developed, commonly used methods are still time consuming, while toxic waste are produced as before. Important goal of modern analytical chemistry is to improve commonly used methods to reduce the impact on the environment, while providing accurate and precise results. Last years of rapid advancement of analytical chemistry lead to development of numerous alternative analytical methods for total parameters determination. Determination of BOD parameter is especially time consuming, which excludes the possible

use of ongoing process monitoring and optimization. New approaches of using biosensors makes it possible. Highly toxic reagents are used in COD determination. Therefore, it is aimed to limit their use by developing electrochemical methods. Mentioned methods need to be refined but with high probability will be implemented in laboratory practice.

Wstęp

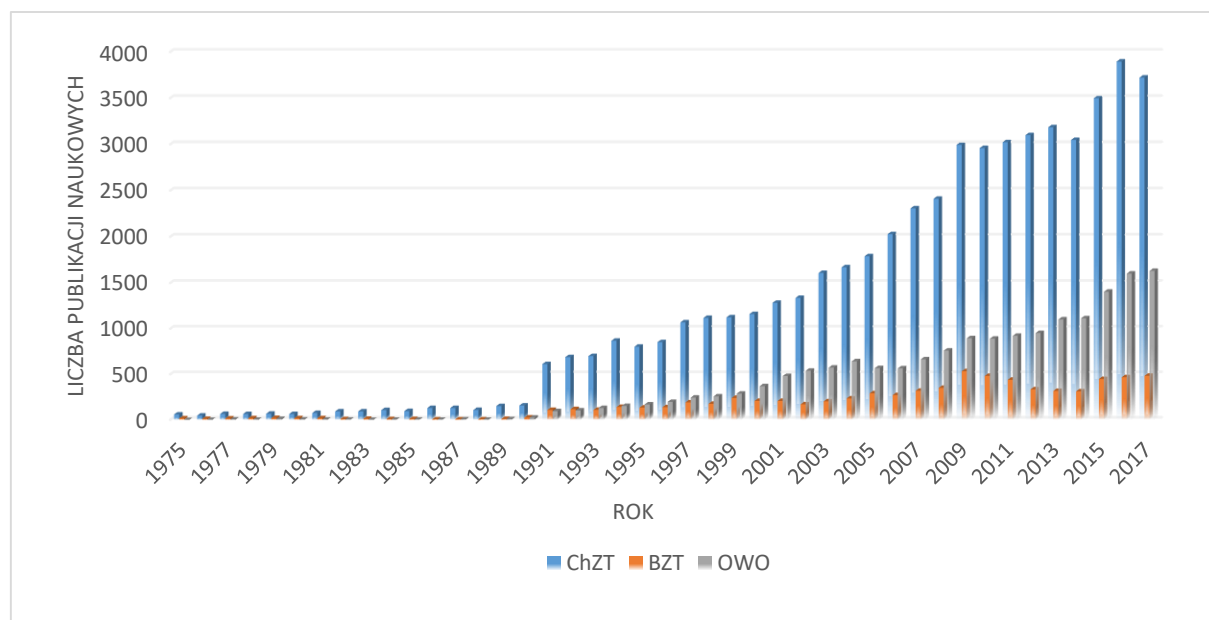
Gwałtowny wzrost liczebności populacji oraz dynamiczny rozwój przemysłu nie pozostaje bez wpływu na stan zanieczyszczenia globalnych zasobów wody. Coraz większy nacisk kładzie się na rozwój technologii oczyszczania i kontroli jakości oczyszczanych ścieków. Opracowanie uniwersalnej, odtwarzalnej metody dzięki której możliwe by było oznaczenie poziomu zanieczyszczenia wciąż pozostaje wyzwaniem dla chemików analityków całego świata. Obecnie do oceny poziomu zanieczyszczenia wód stosowane są trzy główne wskaźnikowe parametry grupowe, które odzwierciedlają zawartość sumaryczną określonej grupy związków w badanych próbkach wody i ścieków. Są to:

- Zawartość ogólnego węgla organicznego (OWO),
- Chemiczne zapotrzebowanie na tlen (ChZT)
- Biochemiczne zapotrzebowanie na tlen (BZT)

Używane są do oceny ładunku ścieków przemysłowych ale też kontroli efektywności oczyszczania oraz monitoringu zrzutu ścieków do wód powierzchniowych. Spełniają one do pewnego stopnia swoje zadanie umożliwiając optymalizację parametrów procesowych w oczyszczalniach ścieków, jednak żaden z nich nie dostarcza pełnej i jednoznacznej informacji o poziomie zanieczyszczenia próbki badanej. Ponadto nierzadko oznaczenie jednego parametru nie jest wystarczające w celu prowadzenia bieżącej optymalizacji samego procesu oczyszczania. To samo dotyczy prowadzenia kontroli ścieków dostarczanych do oczyszczalni, zarówno kolektorami zbiorczymi jak i taborami asenizacyjnymi.

Parametr OWO niesie informację o ogólnej zawartości węgla pochodzenia organicznego w próbce, nie wskazuje jednak ile z zawartego węgla może ulegać degradacji do ditlenku węgla na skutek prowadzenia procesów oczyszczania. Określają to wspomniane wcześniej parametry BZT oraz ChZT i dlatego z punktu widzenia kontroli i optymalizacji procesu są one najbardziej istotne. BZT wskazuje zawartość związków ulegających biodegradacji na drodze przemian biochemicznych. Warto jednak zwrócić uwagę, że jego oznaczenie jest trudne i może trwać od kilku do kilkunastu dni w zależności jakiego rodzaju informację o stanie osadu czynnego chcemy uzyskać. Parametr ChZT określa utlenialność chemiczną związków. Ze względu na

szybkość oznaczenia oraz możliwość zastosowania nawet do analizy próbek ścieków o wysokiej toksyczności, gdzie ze względu na przeżywalność mikroorganizmów wykonanie pomiaru BZT nie jest już możliwe, ChZT znajduje dużo szersze zastosowanie i jest używane kiedy istnieje potrzeba szybkiej oceny efektywności oczyszczania. To wszystko powoduje duże zainteresowanie rozwojem metody oznaczania ChZT co znajduje odzwierciedlenie w rosnącej ilości publikacji na ten temat, znacznie przewyższającej liczby artykułów o BZT czy OWO. W dalszej części artykułu przedstawiono korzyści płynące z zastosowania wspomnianych technik na etapie kontroli procesu oczyszczania ścieków oraz najnowsze trendy rozwoju oznaczania wspomnianych parametrów.



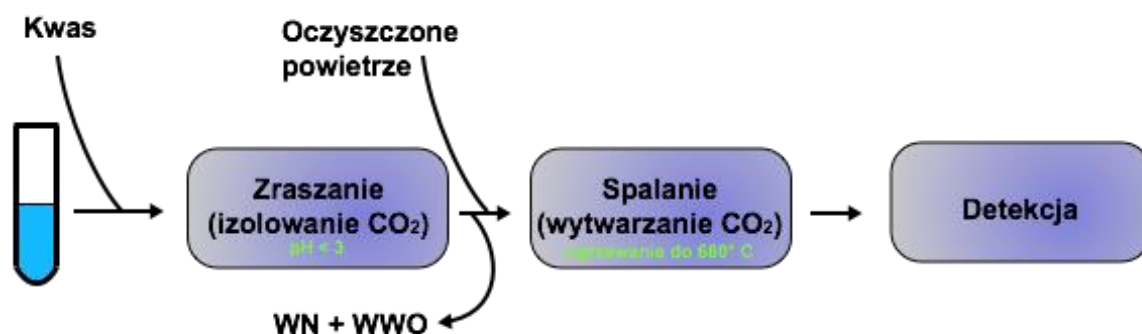
Rys. 1 Liczba publikacji na przestrzeni lat ze zdefiniowanym słowem kluczowym „COD” (ChZT), „BOD” (BZT) oraz „TOC” (OWO) według portalu Web of Science.

Zawartość ogólnego węgla organicznego.

Oznaczenie OWO pozwala na oszacowanie całkowitej zawartości rozpuszczonych w próbce substancji organicznych, dzięki czemu możliwe jest otrzymanie zgrubnej informacji o ładunku węgla organicznego doprowadzanego wraz ze strumieniem ścieków do oczyszczalni. Kontrola ilości węgla organicznego doprowadzanego do biologicznych reaktorów oczyszczalni jest istotna ze względu na konieczność utrzymania prawidłowej pracy osadu czynnego, jednakże wspomniany parametr nie wskazuje tendencji ścieków do utleniania. Wspomniana tendencja w sposób znaczący przyczynia się do ewentualnej eutrofizacji zbiorników wodnych, w razie emisji ścieków nieoczyszczonych do środowiska.



Zasada oznaczenia polega na ogrzaniu próbki w piecu do temperatury 680 °C i mineralizacji związków węgla do postaci ditlenku, a następnie jego ilościowym oznaczeniu, zazwyczaj z wykorzystaniem spektroskopii w podczerwieni (IR). Węgiel w próbkach może występować w różnych formach, jednak wszystkie z nich utleniane są do CO₂. Ponieważ interesuje nas jedynie węgiel zawarty w związkach organicznych stanowiących zanieczyszczenie badanej próbki, węgiel nieorganiczny należy usunąć przed analizą poprzez zakwaszenie próbki kwasem solnym, co powoduje jego ulotnienie w postaci ditlenku. Równoległe z węglem nieorganicznym może też dojść do niepożądanego eliminacji związków organicznych WWO (wymywany węgiel organiczny), co może skutkować sztucznym zaniżeniem wyniku analizy. W praktyce zakłada się, że udział WWO w próbce jest nieznaczny i otrzymana wartość NWO (niewymywalny węgiel organiczny) jest równy ogólnej zawartości węgla organicznego w próbce.



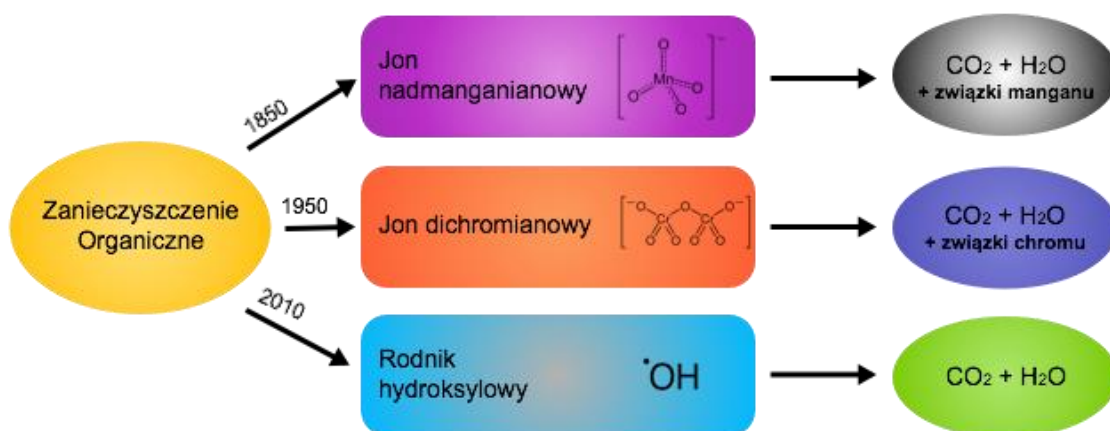
Rys. 2 Schemat oznaczenia ogólnego węgla organicznego z etapem usuwania węgla nieorganicznego.

Chemiczne zapotrzebowanie na tlen.

Wykonanie oznaczenia ChZT dostarcza nam informacji o całkowitej ilości tlenu potrzebnego do chemicznego utlenienia zawartych w próbce związków organicznych. Dzięki analizie wyników uzyskanych podczas pomiarów wspomnianego parametru, eksploatacja otrzymuje informacje o ładunku węgla organicznego doprowadzonego do oczyszczalni ścieków, który powinien zostać zredukowany. Na tej podstawie może zdecydować o długości czasu przetrzymania ścieków w komorach biologicznego oczyszczania, ilości doprowadzanego tlenu do komór napowietrzanych, czy też konieczności zaopatrzenia osadu w dodatkowe źródło łatwo przyswajalnego węgla organicznego. Wartość liczbową wskaźnika ChZT powinna więc w sposób bardzo ogólny odzwierciedlać faktyczny stan zanieczyszczenia próbki. Mimo upływu lat i znacznego postępu technologicznego wciąż napotyka się jednak wiele problemów przy

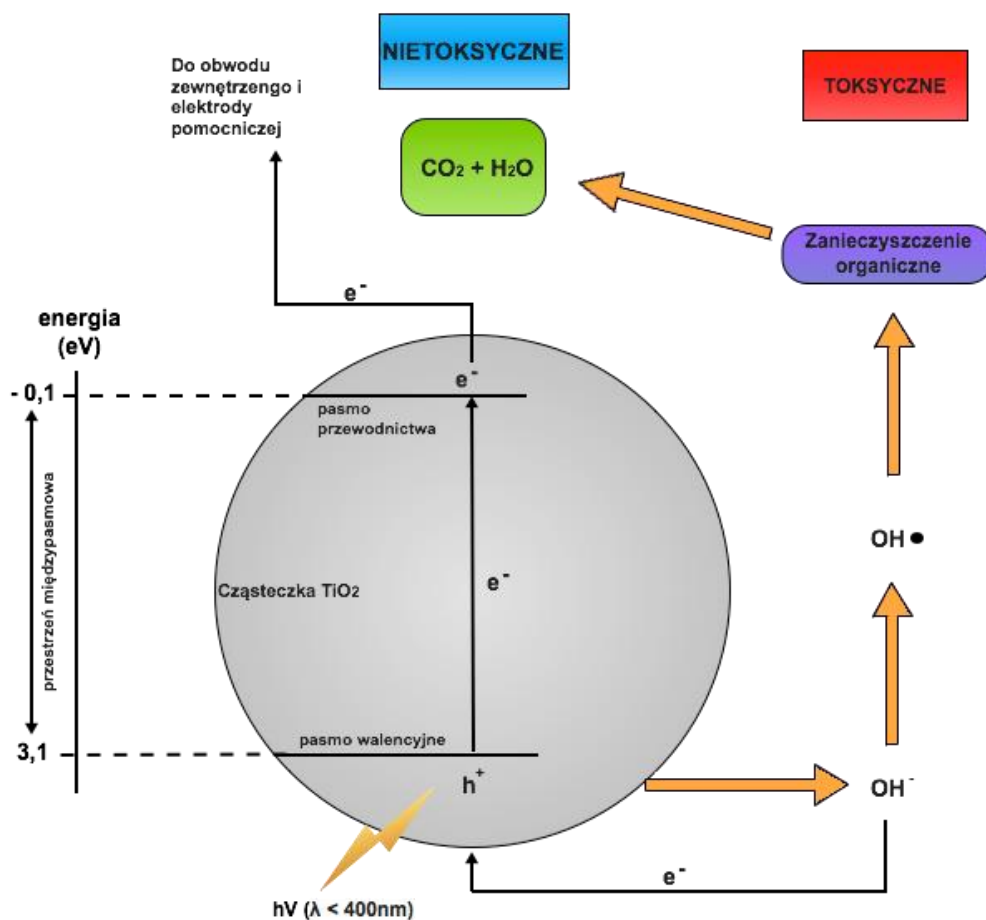
oznaczaniu wspomnianego parametru. Pierwszym z nich są trudności przy utlenianiu substancji, takich jak heterocykliczna pirydyna czy też niektóre cykliczne czy też alifatyczne węglowodory. Większość reduktorów organicznych i nieorganicznych utleniana jest w 90-100 %, niecałkowite utlenienie powoduje więc zaniżanie wyniku. W rzeczywistości utlenienie wspomnianej grupy związków w ramach procesu biologicznego oczyszczania ścieków stanowi poważne wyzwanie, a niekiedy nawet zagrożenie dla stabilności samego procesu. Problem możliwego „zatrucia” bioreaktorów wysoce toksycznymi odpadami mogącymi znaleźć się w ściekach doprowadzanych do oczyszczalni, nie może zostać rozwiązany w ramach samego oznaczania parametrów sumarycznych i nie będzie poruszany w ramach prezentowanej publikacji. Jednakże, wspomniane trudno utleniające substancje organiczne mogą przechodzić przez cały proces oczyszczania ścieków w praktycznie niezmięnionej formie i trafiać do środowiska całkowicie bez kontroli. Projektując nowe metody oznaczania parametrów sumarycznych szczególnie istotne jest zatem, aby proces utleniania zachodził z możliwie jak największą wydajnością, najlepiej zbliżoną do 100 %.

Kolejnym wyzwaniem jest zminimalizowanie wpływu innych substancji przeszkadzających, dodatnie fałszujących wynik oznaczenia, takich jak jony chlorkowe. W warunkach prowadzenia reakcji jony chlorkowe łatwo utleniają się do chloru cząsteczkowego zużywając utleniacz i sztucznie zawyżając wynik oznaczenia. Kolejnym słabym punktem metody jest toksyczność używanych odczynników takich jak chlor, srebro i związki chromu IV, w efekcie metoda mająca określać stan zanieczyszczenia wód przyczynia się bezpośrednio do potęgowania tego zjawiska.



Rys. 3 Przegląd metod oznaczania parametru ChZT na przestrzeni lat

W ostatnich latach coraz większym zainteresowaniem badaczy cieszą się elektrochemiczne i fotooksydacyjne metody oznaczania ChZT zwane również amperometrycznymi. Zasada oznaczania polega na utlenieniu związków organicznych zawartych w próbce przez wolne rodniki hydroksylowe ($\cdot\text{OH}$) generowane na elektrodzie. W efekcie wytwarzany jest sygnał elektryczny proporcjonalny do ilości tlenu niezbędnego do utlenienia związków organicznych w próbce co umożliwia wyznaczenie parametru ChZT. Procedury te są w pełni przyjazne środowisku, jako że całkowicie wyeliminowana zostaje konieczność korzystania z toksycznych odczynników. Metody elektrochemiczne stanowią alternatywę dla metod klasycznych, wyzwaniem pozostaje produkcja elektrod dających możliwość precyzyjnego oznaczenia ilości generowanych rodników zużytych na proces utleniania. Nad taką konstrukcją pracuje wiele zespołów badawczych, większość z nich wykorzystuje tlenek tytanu (TiO_2) jako materiał elektrody. Stosuje się również elektrody miedziane, szklano-węglowe i platynowe. Rodnik hydroksylowy generowany na elektrodzie gwałtownie reaguje z substancjami organicznymi zawartymi w próbce, utleniając je do nietoksycznego dwutlenku węgla i wody.



Rys. 4 Schemat działania elektrody tytanowej do wytwarzania $\bullet\text{OH}$.

Na rynku pojawiła się już pierwsza komercyjnie dostępna elektroda PeCOD[®]. Produkt ten nie jest jednak pozbawiony wad. Wspomniana elektroda wykorzystuje cienkowarstwową komórkę fotoelektrochemiczną zliczającą precyzyjnie liczbę elektronów przenoszonych na porowatą powłokę złożoną z nanorurek TiO_2 . W ramach badań otrzymano serię powtarzalnych wyników, które jednocześnie były zbieżne z wynikami otrzymanymi metodą dichromianową. Deklarowany przez producenta zakres pomiarowy metody wynosi od 0 do 850 mgO_2/L co jednak budzi pewne wątpliwości pod względem braku informacji dotyczących granicy wykrywalności czy oznaczalności. Warto jednak podkreślić, że podczas prowadzenia oznaczeń nie zaobserwowano wpływu jonów chlorkowych generujących fałszywie dodatni sygnał, aż do pewnej granicy ich stężenia, a samo oznaczenie zajmuje zaledwie parę minut. Mimo wszystkich swoich zalet poważną wadą procedury jest mały rozmiar naczynka pomiarowego, co niesie ze sobą konieczność filtrowania próbki. W efekcie wynik zostaje zaniżony w skutek usunięcia z roztworu cząsteczek nierozpuszczalnych w matrycy, mających znaczący wpływ na wartość liczbową parametru ChZT. Elektroda jest też wrażliwa na działanie kwasu i może pracować jedynie w wysokim pH co stwarza konieczność regulacji pH próbek badanych, a to z kolei

wymaga wprowadzenia dodatkowych odczynników oraz większego nakładu czasu na przeprowadzenie pojedynczego oznaczenia. Biorąc pod uwagę fakt, że pomiarowi podlega wytwarzany w obwodzie prąd, pewne problemy może stwarzać wyznaczanie zależności ilości wytwarzanego prądu specyficznego dla danej cząsteczki organicznej poddawanej utlenianiu. Fakt ten może negatywnie wpływać na uniwersalność pomiaru. Mimo kilku słabych punktów opracowane w przyszłości metody elektrochemiczne mają szansę zastąpić używane obecnie klasyczne metody pomiarowe, do których przeprowadzenia wymagane są znaczne ilości, nierzadko toksycznych odczynników.

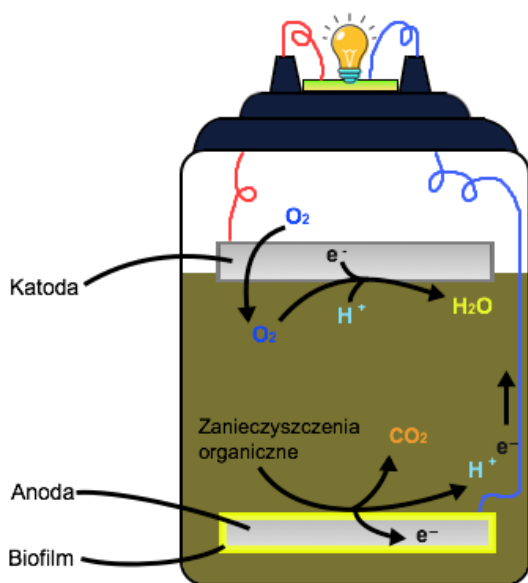
Biochemiczne zapotrzebowanie na tlen.

Pomiar BZT jest oznaczeniem mającym imitować zużycie tlenu przez mikroorganizmy obecne w ekosystemach wodnych. W oczyszczalniach ścieków pomiar wspomnianego parametru umożliwia uzyskanie informacji o kondycji osadu czynnego. Na podstawie analizy wyników oznaczeń BZT, eksploatacja oczyszczalni może zdecydować, czy osad czynny nie powinien być odpompowany z komór biologicznego oczyszczania w większych ilościach w celu tak zwanego „odmłodzenia osadu”. Takie zabiegi w istotny sposób wpływają na sprawność pracy komór biologicznego oczyszczania ścieków. Rzeczona metoda ma jednak wiele ograniczeń jak choćby czas prowadzenia pomiaru czy ograniczona odporność mikroorganizmów osadu czynnego. Mikroorganizmy, które na drodze przemian biochemicznych zużywają tlen mają ograniczoną przeżywalność w próbkach silnie zanieczyszczonych substancjami bakteriobójczymi, pierwiastkami o wysokiej toksyczności czy wolnym chlorem, a takich często dotyczy analiza. Konieczna jest też filtracja próbek w celu usunięcia glonów, których obecność znacznie zawyża wynik analizy. Bakterie nitryfikujące obecne w próbach również przyczyniają się do zawyżenia pomiaru wykorzystując tlen do przemiany jonów amonowych w azotanowe. Kolejnym minusem tej metody jest jej czasochłonność. Standardowo wciąż najczęściej wykorzystuje się oznaczenie BZT₅ co wymaga 5-cio dniowej inkubacji. Nie jest to oznaczenie, które można wykorzystać w warunkach procesowych, jednakże niesie cenne informacje o jakości osadu czynnego wykorzystywanego podczas procesu oczyszczania. W celu wykonania oznaczenia natlenione i rozcieńczone próbki (rozcieńczenie uzależnione jest najczęściej od wyniku wcześniej przeprowadzonego pomiaru parametru ChZT), umieszcza się w kolbkach przelewowych a następnie szczelnie zamyka i inkubuje wskazaną ilość dni bez dostępu światła w 20 °C. Po tym czasie do butelek wprowadza się sondę elektrochemiczną odnotowując stężenie rozpuszczonego tlenu. Różnica w stężeniu przed i po inkubacji bezpośrednio wskazuje zużytą przez mikroorganizmy ilość tlenu. Obok czasochłonności, zdecydowanym minusem



metody jest deklarowany wąski zakres pomiarowy metody (0–6 mgO₂/L), przekładający się na konieczność wykonywania rozcieńczeń mogących wpływać na dokładność oznaczenia.

Równoległe trwają intensywne prace nad rozwojem nowych, szybkich w wykonaniu metod oznaczania wspomnianego parametru. Jedną z bardziej obiecujących wydaje się metoda wykorzystująca bioczuJNIKI, które umożliwiają pomiar potencjału elektrycznego, następnie przeliczanego na BZT. Jako źródło zasilania bioczuJNIKÓW wykorzystywane są mikrobiologiczne ogniwa paliwowe. Technologia ta wykorzystuje mikroorganizmy egzoelktrogeniczne mające zdolność do generowania prądu elektrycznego.



Rys. 5 Schemat działania mikrobiologicznego ogniwa paliwowego

Bakterie pełniące funkcję biokatalizatora osadzone są na anodzie w ściśle beztlenowych warunkach i utleniając związki organiczne znajdujące się w próbce generują elektrony przekazywane na pobliską elektrodę z jednoczesnym uwolnieniem protonów do roztworu. Elektrony przemieszczają się w kierunku katody poprzez zewnętrzny obieg elektryczny, a ponieważ między katodą i anodą istnieje różnica potencjałów, generowany jest prąd. Katoda jest stale napowietrzana dzięki czemu protony uwolnione w procesie utleniania ulegają redukcji z wytworzeniem wody. Potencjał elektryczny generowany w ogniwie jest ściśle powiązany ze stężeniem substancji utlenianych w próbce co umożliwia precyzyjne wyznaczenie wartości liczbowej parametru BZT. Oznaczenie może być wykonywane w trybie online. Opracowane zostały już bioczuJNIKI sygnalizujące skok potencjału poprzez sygnał dźwiękowy oraz kontrolkę świetlną, co może w niedługim czasie znaleźć zastosowanie w procesach wymagających stałego monitorowania BZT jakim między innymi jest oczyszczanie ścieków.

Metoda może też być stosowana w bardzo szerokim, w porównaniu do klasycznej metody, zakresie pomiarowym 0 - 200 mgO₂/L co jest jej niewątpliwym atutem. Minusem metody pozostaje różnorodność mikroorganizmów, która może przekładać się na dokładność przeprowadzanego pomiaru oraz fakt, że pomiar nie jest bezpośredni co niewątpliwie może rzutować na dokładność pomiaru.

Podsumowanie

W minionych latach poczyniono wielkie postępy w oznaczaniu parametrów określających stan zanieczyszczenia ścieków, wciąż jednak daleko im do ideału. Mimo dynamicznego rozwoju alternatywnych, nietoksycznych procedur, nie są one implementowane w oznaczeniach procesowych, w dużej mierze ponieważ pozostają one poza możliwościami finansowymi wielu laboratoriów pracujących bezpośrednio przy oczyszczalniach ścieków. Osobnym problemem są uwarunkowania prawne, które zobowiązują oczyszczalnie ścieków do wykorzystywania ściśle określonych technik analitycznych uznanych jako metody referencyjne. Kontrola parametrów takich jak ChZT, BZT i OWO jest kluczowa z punktu widzenia procesu oczyszczania ścieków i dlatego powinno się dążyć do prowadzenia oznaczeń w sposób jak najbardziej dokładny, precyzyjny oraz przyjazny środowisku. Nadchodzące lata prawdopodobnie przyniosą kolejne udoskonalenia w zakresie rozwoju metod elektrochemicznych na czele z oznaczeniem ChZT jednak ich przyszłość zależy będzie w dużym stopniu od zmian legislacyjnych w zakresie wymogów stawianych oczyszczalniom ścieków. Badania nad udoskonalaniem wspomnianych metod analitycznych stwarzają duże pole do rozwoju nowych technologii, których wprowadzenie przekładać się będzie bezpośrednio na jakość zasobów wody.

Publikacja została przygotowana między innymi na podstawie informacji zawartych w artykułach: R.B. Geerdink, R.S. Hurk, O.J. Epema, *Analytica Chimica Acta*, **961**, 1-11, 2017; G. Pasternak, J. Greenman, I. Ieropoulos, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **244**, 815-822, 2017; J. Ma, *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, **14**, 37-43, 2017; S. Jouanneau, L. Recoules, M.J. Durand, A. Boukabache, V. Picot, Y. Primault, A. Lakel, M. Sengelin, B. Barillon, G. Thouand, *Water Research*, **49**, 62-82, 2014.

