ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ ОЧИСТКЕ СТОЧНЫХ ВОД И МЕТОДЫ ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

STUDY OF THE COMPOSITION AND DISTRIBUTION OF SULFUR-CONTAINING COMPOUNDS IN WASTEWATER TREATMENT AND METHODS FOR THEIR DETERMINATION

CZU: 546.22:628.16:549.3 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.96**

Диана ШЕПЕЛЬ,
ORCID: 0000-0002-0192-1085
e-mail: dianashepel@gmail.com
Институт Химии, Государственный Университет Молдовы
Петру СПЭТАРУ,
ORCID: 0000-0003-0589-1386
e-mail: spatarupetru@yahoo.com
Институт Химии, Государственный Университет Молдовы
Александру ВИШНЕВСКИ,
ORCID: 0000-0003-2049-8312
e-mail: alexandru.visnevschi@sti.usm.md
Институт Химии, Государственный Университет Молдовы

Summary. *Sulfur distribution in wastewater, in primary sludge, in activated sludge after digestion, and in other intermediate fractions at various stages of water treatment was studied. The main contribution to the formation of volatile sulfur compounds in sewage sludge and in the wastewater itself comes from sulfates, protein compounds, glutathione, sulfolipids, and chondroitin sulfate. The analytical methods used for the determination of sulfur-containing compounds were described. Valuable information was obtained to predict further actions to detect sulfur-containing compounds in the studied objects obtained from wastewater treatment plants of the Republic of Moldova, which must be removed, as they represent an environmental hazard.*

Резюме. *Была изучена картина распределения серы в сточных водах, в первичном иле, в активном иле после сбраживания, и в других промежуточных фракциях на различных этапах очистки вод. Основной вклад в образовании летучих соединений серы в илах отходов сточных вод и в самих сточных водах вносят сульфаты, белковые соединения, глутатион, сульфолипиды, хондроитинсульфат. Были описаны методы анализа, используемые для определения серосодержащих соединений. Была получена ценная информация для прогнозирования дальнейших действий по обнаружению серосодержащих компонентов в исследуемых объектах, полученных с очистных сооружений Республики Молдова, которые необходимо удалять, так как они представляют собой экологическую опасность.*

Keywords: *Sulfur-containing compounds, Wastewater, Sulfates, Sulfur, Water treatment.*

ВВЕДЕНИЕ

Серосодержащие соединения в сточных водах и осадках происходят из пищевых отходов, фекалий, фармацевтических препаратов и средств личной гигиены. Они попадают в систему сточных вод со сбросами из жилых и промышленных источников (пищевые, бумажные и животноводческие), а также с инфильтрацией морской и подземной воды [1, 2].

Целью данного исследования было изучение состава и распределение серосодержащих соединений при очистке сточных вод, а также изучение методов анализа, используемых для их определения.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Материалами и методами явились систематический и аналитический обзор публикаций научных журналов и книг из национальных и международных электронных баз данных Scopus, GoogleScholar и других.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

К серосодержащим соединениям относятся сульфат, сульфид, тиосульфат, белковые соединения, содержащие цистеин и метионин, небелковые аминокислоты, такие как глутатион, некоторые липиды (сульфолипиды) и полисахариды, такие как хондроитинсульфат [3-4]. Анаэробное биоразложение серосодержащих соединений приводит к образованию летучих соединений серы (ЛСС), включая сульфид водорода, метилмеркаптан, диметилсульфид и т. д. При анаэробном сбраживании ЛСС представляют собой примеси биогаза, которые могут повредить оборудование для использования биогаза [5,6]. ЛСС также были обнаружены при очистке сточных вод, центрифугировании и обезвоживании ила [7]. Это соединения с чрезвычайно низким порогом запаха и очень отрицательной гедонистической величинами [8]. Выброс ЛСС часто приводит к жалобам на запах от людей, живущих вблизи очистных сооружений [9] и участков землепользования [10]. В исследованиях об анаэробной обработке ила часто указывается о количественном определении и трансформации неорганических соединений серы в осадке, главным образом сульфатов. Сульфат можно определить количественно стандартными методами [11], включая ионную хроматографию, осаждение и колориметрические методы. Конечным продуктом биологического восстановления сульфатов при анаэробном сбраживании является сероводород, который может осаждаться тяжелыми металлами, присутствующими в городских сточных водах/шламе. Пирит и элементарная сера также может образовываться в качестве промежуточных продуктов. Се и Янг [12] разработали диффузионный метод для измерения содержания неорганических форм серы в отложениях, включая моносульфид (S^{2-}), пирит (S_2^{2-}) и элементарную серу (S_0). Преобладающие органические ЛСС в биогазе, выбрасываемые из анаэробного сбраживания, такие как метилмеркаптан, диметилсульфид и диметилдисульфид,

образуются в результате разложения органических серосодержащих компонентов в иле. Однако, количественная информация о конверсии органических соединений серы при сбраживании ила редко сообщается. Одной из причин отсутствия количественной информации является необходимость более тщательного изучения биохимических путей и стехиометрических соотношений, вовлеченных в реакциях превращения серы. Другая причина – отсутствие аналитического метода, который был бы осуществим и практичен для определения характеристик серы в илах.

Согласно литературным данным общее содержание серы в таких жидкостях, как вино, измерялось методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-AES) [13]. Для таких образцов, как отложения, почвы и илы, Агентство по охране окружающей среды США рекомендовало использовать кислотное разложение до полного расщепления твердой матрицы, обеспечивая солюбилизацию всех минеральных катионов. Адаптировав этот принцип к анализу серы, Кароли и др. [14], Дьюил и др. [15] разработали процедуры разложения для анализа общей серы в угле, почве и активном иле соответственно. В процедурах разложения, использованных в этих исследованиях, использовались либо контролируемые микроволновые системы, либо интенсивное использование химических реагентов, либо длительное время разложения, что затрудняло их использование в типичных лабораториях по очистке сточных вод. Выявлять, очищать и измерять отдельные соединения серы в осадке сложно. Следовательно, для целей определения характеристик осадков очистки городских сточных вод желательно иметь практический метод определения содержания серы. На рисунке 1 представлена классификация серосодержащих соединений, в которой сера различается в зависимости от ее потенциального поведения в процессе анаэробного сбраживания, например, растворимые или осажденные, биоразлагаемые или небиоразлагаемые. Эта классификация аналогична общепринятой классификации азотсодержащих соединений в иле [16] с одной дополнительной фракцией осажденной серы.

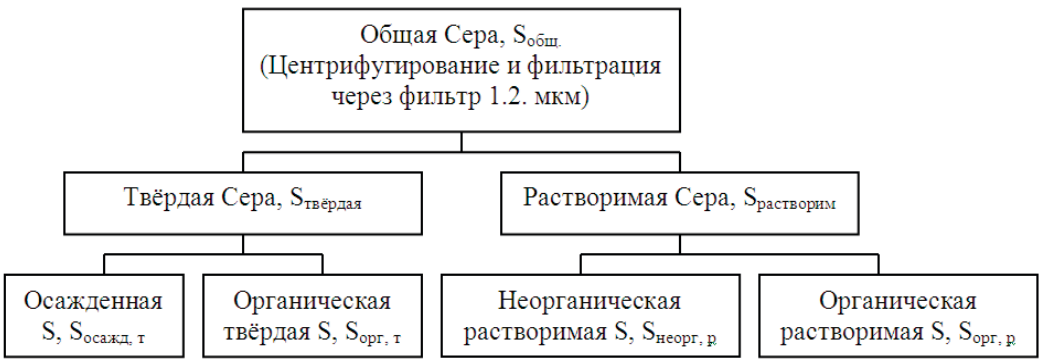


Рис.1. Классификация серосодержащих соединений [1].

Для понимания превращения и судьбы серы при сбраживании ила представляло интерес не только общее содержание серы в иле, но и ее различные фракции. Для облегчения количественного определения соединений серы был разработан метод анализа серы MEAD-ICP-AES (метод кислотного разложения с микроволновым усилением, интегрированный с атомно-эмиссионной спектрометрией с индуктивно связанной плазмой). Этот аналитический метод был апробирован для анализа серы в модельных растворах и пробах ила. Точность и погрешность этого метода составляли от 2,7% до 4% и от 0,5% до 4,6% соответственно. Для образца гомогенизированного ила повторяемость измерений $S_{общ.}$ составила 1,4%. Процент извлечения серы из дозированных проб ила составлял от 97,1% до 100,5%. Предел количественного определения этого метода при уровне достоверности 95% составил 4,5 мг/л [1]. Аналитический метод MEAD-ICP-AES был использован для количественного определения содержания серы в сырых и сброженных городских илах, и были сделаны следующие наблюдения:

1. Общее содержание серы в сухих твердых веществах отходов активного ила (ОАИ) составляло от 9,5 до 10,6 мг/г TSS (общее количество взвешенных веществ). Содержание серы в золе сырого ила составляло от 7,4 до 11,6 мг/г золы.

2. Сумма $S_{орг.т.}$ использовалась для представления общей серы, имеющей органический источник, и указывает на потенциал микробиологической активности. Было обнаружено, что ОАИ имели более стабильное значение суммы $S_{орг.т.}$ и $S_{растворим}$ (от 69% до 74%) по сравнению с первичным илом (от 57% до 76%).

3. Не было очевидной корреляции между концентрациями нерастворимого железа и $S_{осажд.}$. Следовательно, осаждение серы в осадке невозможно просто оценить по дозам железа.

4. При значении pH, близком к нейтральному, общая масса серы при анаэробном сбраживании изменялась незначительно (менее 10%). Лишь небольшая часть серы будет высвобождаться в виде ЛСС с газовыми выбросами во время анаэробного сбраживания, тогда как большая часть серы остается в осадке.

5. После сбраживания в течение 13 дней сброженные ОАИ имели более высокое значение суммы $S_{орг.т.}$ и растворимых веществ по сравнению с первичным илом, что позволяет предположить, что белки в ОАИ меньше разлагаются при анаэробном сбраживании. Повышенная температура сбраживания, по-видимому, увеличивала солюбилизацию белков, но не конечную конверсию.

Изменения фракций серы в процессе сбраживания показали аналогичную картину солюбилизации и минерализации органического азота. Результаты показывают, что анализ состава серы может оценить способность к разложению белков в ОАИ и первичном иле. Анализ серы, проводимый методом MEAD-ICP-AES, можно использовать в качестве альтернативного анализа для характеристики разлагаемости городского ила и эффективности процессов анаэробного сбраживания [1].

Образование сероводорода H_2S происходит из двух источников: восстановления сульфата и десульфурации органических соединений, содержащих серу в

восстановленном состоянии. Образование H_2S из сульфата показано следующими уравнениями [9, 17] :

$$SO_4^{2-} + \text{органическое вещество} \xrightarrow{\text{анаэробные бактерии}} S^{2-} + H_2O + CO_2 \quad (1)$$

$$S^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2S \quad (2)$$

Оптимальный окислительно-восстановительный потенциал (Eh) для этой реакции составляет от -200 до -300 мВ [2]. Сера встречается в восстановленной форме в некоторых аминокислотах (например, цистеине, цистине, метионине, таурине), здесь считается, что она обеспечивает структурную связь внутри белковых молекул. Упрощенное представление гидролиза цистеина показано ниже [9]:

$$\underset{\text{цистеин}}{SHCH_2CH_2NH_2COOH} + H_2O \rightarrow \underset{\substack{\text{пировиноградная}\\ \text{кислота}}}{CH_3COCOOH} + NH_3 + H_2S \quad (3)$$

H_2S является слабой двухосновной кислотой и диссоциирует согласно

$$H_2S \underset{}{\overset{pK_{a1} = 7.04}{\rightleftharpoons}} H^+ + HS^- \overset{pK_{a2} = 12.89}{\rightleftharpoons} H^+ + S^{2-} \quad (4)$$

Это приводит к системе, показанной на рис. 2.

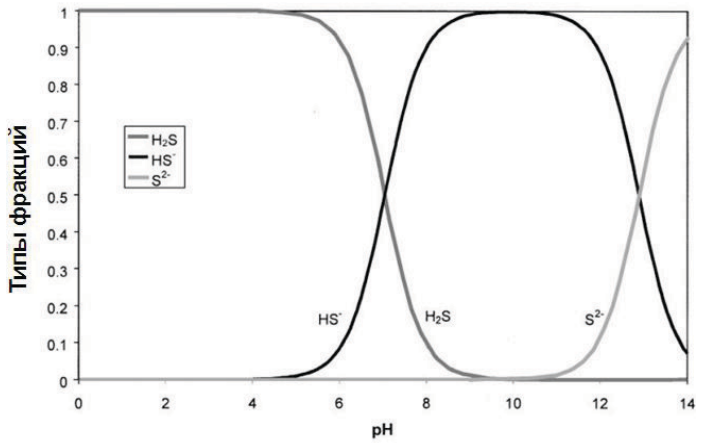


Рис.2. Диссоциация сероводорода [9].

Только молекулярный H_2S приводит к проблемам с запахом. При pH 7 примерно 50% H_2S находится в этой форме. Кислые условия усиливают проблемы запаха H_2S, а основные условия подавляют их. Другие серосодержащие одоранты

могут аналогичным образом быть получены из серосодержащих аминокислот, а также могут образовываться в результате реакций между H_2S и ненасыщенными кетонами [9].

ВЫВОДЫ

Таким образом, проведенный литературный обзор научных публикаций дал возможность увидеть картину распределения серы в сточных водах, в первичном иле, в активном иле после сбраживания, и в других промежуточных фракциях на различных этапах очистки вод. Полученные результаты представляют собой ценную информацию для прогнозирования дальнейших действий по обнаружению серосодержащих компонентов в исследуемых объектах, полученных с очистных сооружений Республики Молдова, которые необходимо удалять, так как они представляют собой экологическую опасность. Было установлено, что основной вклад в образовании летучих соединений серы в илах отходов сточных вод и в самих сточных водах вносят сульфаты, белковые соединения, глутатион, сульфолипилы, хондроитинсульфат. Были описаны методы анализа, используемые для определения серосодержащих соединений.

БИБЛИОГРАФИЯ

1. DU, W., PARKER, W. Characterization of sulfur in raw and anaerobically digested municipal wastewater treatment sludges. In: *Water Environment Research*. 2013. nr.2, vol.85, p.124-132. https://doi.org/10.2175/106143012X13407275694671
2. BOON, A. G. Septicity in Sewers: Causes, Consequences, and Contaminant. In: *Water Environment Research*. 1992. nr.3, vol.6, p.79-90. https://doi.org/10.2175/10.1111/j.1747-6593.1992.tb00741.x
3. BURA, R., et al. (1998) Composition of Extracellular Polymeric Substances in the Activated Sludge Floe Matrix. In: *Water Environment Research*. 1998. nr.4, vol.37, p.325-333. https://doi.org/10.2166/wst.1998.0657
4. LANDERS, D. H., DAVID, M. B., MITCHELL, M. J. Analysis of Organic and Inorganic Sulfur Constituents in Sediments, Soils, and Water. In: *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 1983. nr.4, vol.14, p.245-256. https://doi.org/10.1080/03067318308071623
5. HOLM-NIELSEN, J. B., AL SEADI, T., OLESKOWICZ-POPIEL, P. The Future of Anaerobic Digestion and Biogas Utilization. In: *Bioresource Technology.* 2009. nr.22, vol.100, p.5478-5484. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.12.046
6. TSAGARAKIS, K., PAPADOGIANNIS, C. Technical and Economic Evaluation of Biogas Utilization for Energy Production at Iraklio Municipality, Greece. In: *Energy Conversion and Management.* 2006. nr.7-8, vol.47, p. 844-857. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2005.06.017

7. SEKYIAMAH, K., et al. Identification of Seasonal Variations in Volatile Sulfur Compound Formation and Release from the Secondary Treatment System at a Large Wastewater Treatment Plant. In: *Water Environment Research*. 2008. nr.12, vol.80, p. 2261-2267. https://doi.org/10.2175/106143008x304677
8. SMET, E., VAN LANGENHOVE, H. Abatement of Volatile Organic Sulfur Compounds in Odorous Emissions from the Bio-Industry. In: *Biodegradation*. 1998. nr.3/4, vol.9, p.273-284. https://doi.org/10.1023/a:1008281609966
9. GOSTELOW, P., PARSONS, S. A., STUETZ, R. M. Odour Measurements for Sewage Treatment Works. In: *Water Research*. 2001. nr.3, vol.35, p. 579–597. https://doi.org/10.1016/s0043-1354(00)00313-4
10. HIGGINS, M. J., et al. Cycling of Volatile Organic Sulfur Compounds in Anaerobically Digested Biosolids and its Implications for Odors. In: *Water Environment Research*. 2006. nr.3, vol.78, p.243–252. https://doi.org/10.2175/106143005x90065
11. American Public Health Association; American Water Works Association; Water Environment Federation (1999) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 18th ed.; American Public Health Association: Washington, D.C. Available: https://beta-static.fishersci.com/content/dam/fishersci/en_US/documents/programs/scientific/technical-documents/white-papers/apha-water-testing-standard-methods-introduction-white-paper.pdf / [Accessed: 21.06.2024]
12. HSIEH, Y. P., YANG, C. H. Diffusion Methods for the Determination of Reduced inorganic Sulfur Species in Sediments. In: *Limnology and Oceanography.* 1989. nr.6, vol.34, p.1126-1130. https://doi.org/10.2307/2837204
13. SARUDI, I., KELEMER, J. Determination of Sulphur and Total Sulphur Dioxide in Wines by an ICP-AES Method. In: *Talanta.* 1998. nr.6, vol.45, p.1281-1284. https://doi.org/10.1016/s0039-9140(97)00228-2
14. CAROLI, S. et.al. Determination of Sulfur in Coal Products by inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. In: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 1998. nr. 1, vol.3, p.245-248. https://doi.org/10.1039/ja9880300245
15. MELCER, H. *Methods for Wastewater Characterization in Activated Sludge Modelling: Werf Report Project 99-wwf-3 – Softcover.* London: Iwa Pub, 2005. 596p. ISBN-10: 1843396629.
16. DEWIL, R. et al. The Analysis of the Total Sulfur Content of Wastewater Treatment Sludge by ICP-OES. In: *Environmental Engineering Science.* 2006. nr.6, vol.23, p.904-907. https://doi.org/10.1089/ees.2006.23.904
17. CHEREMISINOFF, P. N. *Industrial Odour Control.* Oxford: Butterworth-Heinemann Ltd, 1988. 222p. ISBN-10: 0750606029.

Acknowledgement. This work is a part of the Moldovan State Program (2024-2027) "Advanced research in computational and ecological chemistry, identification of technological procedures for treatment, formation of water quality and quantity", Project number: 010603.