

# INTERDYSCYPLINARNE ZAGADNIENIA W INŻYNIERII I OCHRONIE ŚRODOWISKA



5



Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej



# INTERDYSCYPLINARNE ZAGADNIENIA W INŻYNIERII I OCHRONIE ŚRODOWISKA

## 5

*Praca zbiorowa pod redakcją  
Jacka Wiśniewskiego, Małgorzaty Kutyłowskiej  
i Agnieszki Trusz-Zdybek*



Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej  
Wrocław 2015

## Recenzenci

Michał BODZEK, Małgorzata KABSCH-KORBUTOWICZ, Marek KOZŁOWSKI,  
Katarzyna MAJEWSKA-NOWAK, Michał MAŃCZAK, Katarzyna PIEKARSKA,  
Izabela SÓWKA, Włodzimierz SZCZEPANIAK, Teodora M. TRACZEWSKA,  
Tomasz WINNICKI, Jacek WIŚNIEWSKI, Krzysztof WOJCIECHOWSKI

## Redakcja techniczna

Bartosz KAŻMIERCZAK,  
Małgorzata KUTYŁOWSKA,  
Agnieszka TRUSZ-ZDYBEK

## Projekt okładki

Bartosz KAŻMIERCZAK

Wszelkie prawa zastrzeżone. Żadna część niniejszej książki, zarówno w całości,  
jak i we fragmentach, nie może być reprodukowana w sposób elektroniczny,  
fotograficzny i inny bez zgody wydawcy i właścicieli praw autorskich.

Wydrukowano na podstawie dostarczonych materiałów

© Copyright by Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2015

OFICyna WYDAWNICZA POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ

Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

<http://www.oficyna.pwr.edu.pl>

e-mail: [oficwyd@pwr.edu.pl](mailto:oficwyd@pwr.edu.pl)

[zamawianie.książek@pwr.edu.pl](mailto:zamawianie.książek@pwr.edu.pl)

ISBN 978-83-7493-890-7

## SPIS RZECZY

M. BEŁCIK, K. PIEKARSKA, Mechanizmy odpowiedzi immunologicznej organizmu na pył zawieszony PM <sub>10</sub> i PM <sub>2,5</sub> .....	6
M. BOBIK, I. KORUS, Wybrane substancje chemiczne jako modyfikatory cząstek tlenków żelaza stosowanych do usuwania jonów metali ciężkich z roztworów wodnych .....	12
B. BROWARCZYK, A. TRUSZ-ZDYBEK, Wpływ warunków hydraulicznych i rodzaju materiału na biofilm w sieci wodociągowej .....	22
J. CHOJNIAK, G. PŁAZA, D. WASILKOWSKI, Synteza nanocząstek srebra przy użyciu płynów pochodowlanych szczepów <i>Bacillus</i> produkujących biosurfaktanty .....	33
D. DĄBROWSKA, M. SOŁTYSIK, Wykorzystanie metod statystycznych do oceny zmian jakości wód podziemnych .....	41
M. DOBRZAŃSKI, A. JODŁOWSKI, Wpływ temperatury na oczyszczanie szarych ścieków w świetle modelu hydraulicznego.....	51
J. DREWNOWSKI, Modelowanie matematyczne hydrolizy substratu wolnorozkładalnego na przykładzie badań kinetyki procesów biochemicznych osadu czynnego z oczyszczalni ścieków w Gdańsku .....	63
M. DUDZIAK, E. BURDZIK-NIEMIEC, Wpływ matrycy środowiskowej na utlenianie bisfenolu A .....	80
E. GALAS, Proces defosfatacji denitryfikacyjnej .....	88
A. GROSSER, P. JELONEK, E. NECZAJ, Trendy w oczyszczaniu odcieków składowiskowych.....	95
M. GRZEGORZEK, Metody usuwania jonów fluorkowych ze środowiska wodnego .....	125
E. GUTKOWSKA, A. JODŁOWSKI, Wykorzystanie mikroskopowego analizatora obrazu w ocenie przebiegu flokulacji komórek sinic <i>Microcystis aeruginosa</i> .....	136
A. HAJDUK, M. DĘBOWSKI, M. ZIELIŃSKI, I. KŁODOWSKA, P. ROZPONDEK, M. ROKICKA, K. KUPCZYK, D. SZWARC, B. ŁĄCZYŃSKA, Dezintegracja osadów ściekowych w ultradźwiękowym reaktorze cyrkulacyjnym .....	150
K. JASIEWICZ, Wykorzystanie osadów ściekowych na obszarze gminy Krotoszyn .....	158
D. JERZ, M. RAJFUR, A. KŁOS, Biomonitoring wybranych obszarów leśnych.....	164
I. KŁODOWSKA, J. RODZIEWICZ, A. HAJDUK, A. BRUDNIAK, Wpływ źródła węgla nieorganicznego na efektywność usuwania azotu azotanowego (V) w procesie hydrogenotroficznej denitryfikacji .....	176
Ł. KOPEĆ, Wpływ obciążenia złoża ładunkiem azotu amonowego na efektywność nityfikacji w złożach zraszanych .....	186
P. KREMS, M. RAJFUR, A. KŁOS, <i>Elodea canadensis</i> Michx. jako biowskaźnik zanieczyszczenia wód powierzchniowych metalami ciężkimi .....	197
A. KRZYWICKA, A. KWARCIK-KOZŁOWSKA, Wpływ reakcji foto-fentona na toksyczność ścieków koksowniczych .....	207

E. KUDLEK, J. BOHDZIEWICZ, M. DUDZIAK, Rozkład wybranych związków farmaceutycznych w procesie UV bez i z dodatkiem $TiO_2$ .....	220
J. LUDWICZAK, Właściwości termoizolacyjne wtórnego polietylenu o strukturze komórkowej ....	232
D. ŁAPIŃSKI, P. OFMAN, M. PUCHLIK, U. WYDRO, Analiza zależności pomiędzy składnikami mineralnymi zlewni rzeki Supraśl.....	237
A. MIELCAREK, J. RODZIEWICZ, P. SZYMCZYK, K. MIELCAREK, Wspomaganie procesu denitryfikacji w biologicznym złożu obrotowym poprzez zastosowanie kwasu cytrynowego .....	245
P. MILLER, Wpływ intensywnych opadów na usuwanie mętności z wód naturalnych .....	254
M. MUSZYŃSKI-HUHAJŁO, Częściowa nityfikacja jako istotny element nowoczesnych metod usuwania azotu ze ścieków.....	264
A. NAPORA, A. GROBELAK, A. PLACEK, K. NOWAK, M. KACPRZAK, Wpływ bakterii PGPR i dodatków doglebowych na promowanie wzrostu roślin.....	274
E. NECZAJ, K. HRUT, A. GROSSER, T. KAMIZELA, Intensyfikacja produkcji biogazu w procesie fermentacji osadów ściekowych z wykorzystaniem fizykochemicznych metod dezintegracji .....	284
P. OFMAN, M. PUCHLIK, J. STRUK-SOKOŁOWSKA, U. WYDRO, D. ŁAPIŃSKI, Analiza zawartości pierwiastków metalicznych w glebie przygotowanej pod składowanie komunalnych osadów ściekowych.....	292
I. K. PISZCZATOWSKA, Wpływ stacji zlewnej nieczystości ciekłych na sposób zagospodarowania wysuszonych osadów ściekowych.....	301
A. PLACEK, M. KACPRZAK, A. NAPORA, Zmiana mobilności cynku i ołowiu na skutek wprowadzenia dodatków mineralno-organicznych do środowiska glebowego .....	314
M. POGORZELEC, K. PIEKARSKA, Wykorzystanie próbników POCIS w monitoringu hydrofiliowych mikrozanieczyszczeń wody.....	327
M. PUCHLIK, J. STRUK-SOKOŁOWSKA, P. OFMAN, D. ŁAPIŃSKI, U. WYDRO, Ocena efektywności pracy stacji uzdatniania wody w Białymstoku.....	334
K. ROSIKOŃ, M. KACPRZAK, Wpływ nawożenia na zawartość wybranych pierwiastków (S, Cl, NA i K) w biomase miskanta olbrzymiego i mozgi trzcinowatej .....	348
K. RUCKA, M. BALBIERZ, Oczyszczenie ścieków przemysłowych o dużej zawartości olejów na złożu biologicznym .....	359
P. RUSANOWSKA, A. CYDZIK-KWIATKOWSKA, I. WOJNOWSKA-BARYŁA, E. KORSAK, Zawartość polimerów zewnątrzkomórkowych w tlenowym osadzie granulowanym.....	365
A. RUTKOWSKA-NAROŻNIAK, E. PAJOR, Wpływ stałego pola magnetycznego 16 mT na organizmy osadu czynnego w procesie biodegradacji formaldehydu.....	372
K. RYCHLEWSKA, K. KONIECZNY, Zastosowanie detektora FPD/FID do pomiaru stężenia siarki (tiofenu) w benzynie .....	383
J. RYSCHKA, Badanie efektywności procesu oczyszczania ścieków w złożu tarczowym napełnionym powietrzem.....	392
J. SMYK, M. PUCHLIK, J. IWANIUK, Ocena gospodarki ściekowej w Drohiczynie.....	409
D. SOBOTKA, Zastosowanie procesu anammox w oczyszczaniu wód poosadowych .....	421
S. SZERZYNA, Przegląd procesów membranowych wykorzystywanych do usuwania chromu z roztworów wodnych .....	429
M. SZYSZKO, Wpływ strącania wstępnego polimerem organicznym na szybkość denitryfikacji.....	436
A. URBANOWSKA, M. KABSCH-KORBUTOWICZ, Ocena właściwości transportowych membran ceramicznych używanych do oczyszczania wody.....	447
K. WIŚNIEWSKI, Model oczyszczalni ścieków jako narzędzie do optymalizacji procesów biologicznych .....	460

D. WŁÓKA, M. KACPRZAK, A. PLACEK, Badanie kinetyki procesu biodegradacji wybranych zanieczyszczeń organicznych w glebie.....	468
M. WOLF, Wirusy w wodzie - zagrożenia i metody kontroli.....	480
E. WOŁEJKO, U. WYDRO, T. ŁOBODA, Zmiany liczebności wybranych mikroorganizmów w strefie ryzosferowej traw po aplikacji osadu ściekowego .....	492
U. WYDRO, D. ŁAPIŃSKI, P. OFMAN, J. STRUK-SOKOŁOWSKA, Wspomaganie procesów bioremediacji gleb zanieczyszczonych.....	503

Maciej K. BEŁCIK, Katarzyna PIEKARSKA\*

## **MECHANIZMY ODPOWIEDZI IMMUNOLOGICZNEJ ORGANIZMU NA PYŁ ZAWIESZONY PM<sub>10</sub> I PM<sub>2,5</sub>**

Zanieczyszczenie pyłem zawieszonym w powietrzu staje się coraz większym problemem w Polsce przyczyniając się między innymi do występowania epizodów sytuacji smogowych w miastach. Wdychanie przez człowieka takiego powietrza prowadzi do dostawania się cząstek pyłu przez układ oddechowy do organizmu w tym bezpośrednio do płuc. Organizm wykształcił mechanizmy obronne, które uniemożliwiają dostanie się obcych ciał stałych bezpośrednio do organizmu, mimo tego najdrobniejsze cząstki pyłu mogą dostawać się bezpośrednio do pęcherzyków płucnych. W pęcherzykach pył zawieszony podlega procesowi fagocytozy i powoduje aktywację receptorów Toll-podobnych (TLR). W pracy opisano i dokonano charakterystyki mechanizmów zwiększania efektywności fagocytozy cząstek pyłu oraz receptorów przekazujących sygnały aktywujące komórki.

### 1. WSTĘP

Od kilkunastu lat obserwuje się pogarszanie warunków środowiskowych na ziemi. Jednym z najbardziej widocznych efektów zanieczyszczenia środowiska jest zła jakość powietrza atmosferycznego. W coraz większej ilości miast w Europie, również w Polsce, obserwuje się intensyfikację sytuacji smogowych. Smog jest mieszaniną związków chemicznych i pyłów zawieszonych w powietrzu. Pyły te emitowane są do atmosfery z dwóch głównych źródeł: transportu samochodowego oraz emisji spalin z zakładów przemysłowych i indywidualnych pieców grzewczych. Według danych krakowskiego Instytutu Ekonomii Środowiska opublikowanych na stronach Gazety Wyborczej niemal 60% gospodarstw jednorodzinnych wyposażonych jest w niespełniające norm przestarzałe kotły węglowe [1, 2].

---

\* Politechnika Wroclawska, Wydział Inżynierii Środowiska, Zakład Biologii Sanitarnej i Ekotechniki, Wyb. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, maciej.belcik@pwr.edu.pl.



Klasyfikacja pyłu zawieszonego w powietrzu pozwala na wyróżnienie frakcji zależnych od wielkości cząstek:  $PM_{10}$ , o wielkości cząstek mniejszej od 10  $\mu m$ ;  $PM_{2,5}$ , o wielkości cząstek mniejszej od 2,5  $\mu m$  oraz frakcja  $PM_{0,1}$ , o wielkości cząstek mniejszej od 0,1  $\mu m$ . Normy stężenia pyłu zawieszonego w powietrzu określa w Polsce dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady Europy 2008/50/WE z dnia 21 maja 2008 roku w sprawie jakości powietrza i czystszej powietrza dla Europy [3, 4].

W wielu prowadzonych do tej pory badaniach przesiewowych, między innymi na bakteriach (test Ames), wykazano wysoką mutagenność pyłu zawieszonego w powietrzu, głównie ze względu na zawartość w nim wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych - w tym jedno- i dwupierścieniowych węglowodorów aromatycznych, węglowodorów alifatycznych, cykloalkanów oraz związków organicznych zawierających w swojej strukturze metale, siarkę, chlor i tlen [1, 5].

Jako jeden z głównych czynników wpływających na zachorowalność w badaniach *in vitro* jak i *in vivo* wykazano powstawanie stresu oksydacyjnego. Wśród cząstek pyłu zawieszonego największe znaczenie mają te najmniejsze poprzez swój niewielki rozmiar, a stosunkowo dużą powierzchnię, możliwość wnikania do głębokich partii płuc oraz wysoką zawartość związków organicznych, w tym wymienione wcześniej wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych [1, 7]. Wdychanie pyłu zawieszonego wywołuje zatem szkodliwe skutki zarówno w płucach, jak i całym organizmie, głównie układzie sercowo-naczyniowym. Wśród chorób wywołanych zanieczyszczeniem powietrza cząstkami stałymi najczęściej wymienia się: astmę, miażdżycę, przewlekłą obturacyjną chorobę płuc, choroby niedokrwienne serca i zaburzenia jego rytmu [6, 7].

Wspomniane wcześniej normy jakości powietrza [3] określają jedynie dopuszczalne stężenia pyłu znajdującego się w powietrzu. Nie prowadzi się zatem szczegółowych badań substancji zaadsorbowanych na powierzchni pyłu, ani ich wpływu na organizm ludzki. Niniejsza praca skupia się na odpowiedzi immunologicznej organizmu wystawionego na ekspozycję pyłów zawieszonych  $PM_{2,5}$  oraz  $PM_{10}$ .

## 2. MECHANIZMY ODPORNOŚCI W UKŁADZIE ODDECHOWYM

Główną drogą wnikania cząstek pyłu zawieszonego w powietrzu do organizmu człowieka jest układ oddechowy. Cząstki o odpowiednio dużej powierzchni zatrzymywane są w nosogardzieli, a drobniejsze w tchawicy. Najdrobniejszy pył zawieszony może penetrować aż do pęcherzyków płucnych i tam się osadzać. System obrony immunologicznej na każdym z etapów stara się eliminować obce substancje mogące dostawać się do organizmu, wykazując przy tym zróżnicowanie w działaniu, w zależności od miejsca w obrębie układu oddechowego [6, 8].

Składniki tkanki limfatycznej w układzie oddechowym występują w postaci dwóch skupisk: w jamie nosowo-gardłowej oraz oskrzelach. Ich główną rolą jest generowanie

miejscowej odpowiedzi immunologicznej prowadzącej do wytworzenia przeciwciał IgA, istotnych w górnych drogach oddechowych oraz w mniejszym stopniu, pochodzących z krążenia IgG, które dominują w pęcherzykach płucnych. Obrona nabłonka górnych dróg oddechowych polega w górnej warstwie na mechanicznym usuwaniu mikroorganizmów i zanieczyszczeń poprzez zlepianie ich i kierowanie z powrotem w kierunku gardła przy pomocy nieustannego ruchu rzęsek. W dalszym etapie obronę stanowią głównie białka wydzielane przez gruczoły podśluzowe, komórki nabłonka i komórki żerne, a są to między innymi lizozym, laktoferyna oraz fosfolipaza  $A_2$ . W samych pęcherzykach płucnych, gdzie docierają cząstki o średnicy nie większej niż  $5 \mu\text{m}$ , rolę obronną odgrywają bardzo liczne makrofagi pęcherzyków płucnych – makrofagi pęcherzykowe [6, 8-9].

### 3. MAKROFAGI PĘCHERZYKOWE

Makrofagi pęcherzykowe są pierwszą linią obrony przed ciałami obcymi dostającymi się do pęcherzyków płucnych (w tym zanieczyszczeń pyłowych) i są bardziej wydajne od komórek nabłonkowych oskrzeli poprzez zróżnicowanie w ilości i rodzaju produkowanych przez te struktury cytokin. Makrofagi pęcherzykowe powodują wyższą produkcję cytokinin IL-8, IL-6, TNF- $\alpha$ , IL-1 oraz GM-CSF niż komórki nabłonkowe oskrzeli. Jedynie stężenie cytokininy LIF wykazuje większe stężenie w przypadku produkcji przez komórki nabłonkowe oskrzeli (tabela 1) [6, 9].

Tabela 1. Stężenie cytokinin produkowanych przez makrofagi pęcherzykowe i komórki nabłonkowe oskrzeli [9]

Cytokina	Stężenie [pg/ml]	
	Makrofagi pęcherzykowe	Komórki nabłonkowe oskrzeli
IL-8	100	90
IL-6	70	5
TNF- $\alpha$	95	3
IL-1 $\beta$	57	18
GM-CSF	79	24
LIF	3	62

Zjawisko fagocytozy ziaren pyłu zawieszzonego przez makrofagi pęcherzykowe tłumaczyć można wieloma czynnikami powodującymi wywołanie stresu oksydacyjnego. Jednym z nich jest powstawanie reaktywnych form tlenu poprzez przemiany metali takich jak żelazo, wanad, nikiel i cynk i inne będących składnikami pyłów zawieszonych (głównie we frakcji  $PM_{2,5}$ ). Innym czynnikiem wytwarzającym reaktywne formy tlenu mogą być zaadsorbowane na powierzchni pyłu wielopierścieniowe związki organiczne. Czynnikiem wpływającym na zwiększenie aktywności fagocytozy są także lipopolisacharydy. Dokładny mechanizm, który wpływa na zwiększenie tej aktywności nie jest do końca poz-

nany, ale uważa się, że lipopolisacharydy są w stanie wywołać stres oksydacyjny poprzez dinukleotydy nikotynoamidoadeninowy i aktywację receptora TLR4 [6, 8].

Receptory TLR (Toll-like receptors) należą do receptorów specyficznych dla antygeny i są one pierwszym etapem odpowiedzi immunologicznej. Receptory te nie uczestniczą w fagocytozie, za to ich głównym zadaniem jest aktywacja komórek. Receptory TLR odgrywają ważną rolę w utrzymaniu i regulacji adaptacyjnej odpowiedzi immunologicznej na pył zawieszony. Pośród trzynastu zidentyfikowanych receptorów dwa – TLR2 i TLR4 są uważane za głównie związane z zanieczyszczeniami pyłowymi [6, 9].

Receptor TLR2 powoduje zainicjowanie odpowiedzi na peptydoglikan występujący u bakterii gram dodatnich, podczas gdy receptor TLR4 inicjuje kaskadę w odpowiedzi na lipopolisacharyd obecny w błonie zewnętrznej bakterii gram ujemnych. Mechanizm oddziaływania tych dwóch receptorów na zanieczyszczenia pyłowe polega na tym, iż pył zawieszony w powietrzu zawiera niewielkie ilości materiałów pochodzących od drobnoustrojów: bakterii, zarodników grzybów i pyłków. W pracy Alexis i inni [11] wykazano, że ekspresja receptorów TLR została zmniejszona w próbce pyłu zawieszonego poddanej obróbce cieplnej mającej na celu dezaktywację materiału biologicznego w stosunku do próbki wyjściowej [6, 8, 10].

Makrofagi pęcherzykowe potrafią wytworzyć 10-krotnie więcej TLR4 niż komórki nabłonka oskrzeli [12], a pył zawieszony frakcji PM10, zawiera w swoim składzie znacznie więcej endotoksyn niż frakcja PM2,5. Uważa się, że frakcja PM10 jest dużo bardziej zależna od receptora TLR4 i wytwarza cytokiny prozapalne poprzez stymulację makrofagów pęcherzykowych, podczas gdy frakcja PM2,5 jest zależna od receptorów TLR2 i w większym stopniu powoduje aktywację komórek nabłonka oskrzeli do produkcji cytokin (tabela 2) [6, 8, 11].

Tabela 2. Ogólna charakterystyka wrodzonych czynników immunologicznych [6, 11]

	Makrofagi pęcherzykowe	Komórki nabłonkowe oskrzeli
Główny szlak receptorów TLR	TLR4	TLR2
Frakcja pyłu zawieszonego	PM10	PM2,5
Główny czynnik stymulujący	Endotoksyny	Reaktywne formy tlenu

#### 4. PODSUMOWANIE

Mimo wprowadzania do ustawodawstwa rygorystycznych norm czystości powietrza, zarówno w stosunku do gazów, jak i pyłów nadal sporym problemem są cząstki stałe emitowane do powietrza, głównie na skutek procesów spalania węgla i paliw płynnych. Wiele miast w Polsce boryka się ze zjawiskiem smogu wywołanego między innymi wysokimi stężeniami pyłu w powietrzu atmosferycznym.

Drobne frakcje pyłu zawieszonego dostają się do organizmu ludzkiego w wyniku oddychania, podczas którego przeciętny człowiek pobiera od 12 do 15 m<sup>3</sup> powietrza na dobę.

Organizm ludzki przystosowany jest do obrony przed ciałami obcymi, poprzez wykształcenie odpowiednich struktur pozwalających zatrzymać pył zawieszony dostający się do organizmu poprzez układ oddechowy. W pęcherzykach płucnych, gdzie dostawać mogą się jedynie najdrobniejsze frakcje pyłu, mimo braku wykształcenia specyficznych struktur mających na celu zabezpieczenie się przed pyłem zawieszonym organizm ludzki stara się przeciwdziałać zagrożeniu. W tym celu wykorzystywane są zarówno makrofagi, prowadzące fagocytozę ziaren pyłu zawieszzonego, jak i receptory TLR, które reagują dzięki temu, iż na powierzchni pyłu zaadsorbowane są nie tylko zanieczyszczenia chemiczne, ale także między innymi związki pochodzenia bakteryjnego.

Szczegółowe mechanizmy działania zarówno makrofagów jak i receptorów TLR w odpowiedzi na pojawienie się zanieczyszczeń pyłowych nie są do końca poznane i stają się obiektem zainteresowania naukowców i badaczy na całym świecie. W ramach tego obszaru także Zakład Biologii Sanitarnej i Ekotechniki planuje rozpocząć badania wpływu pyłu zawieszzonego na ludzki układ immunologiczny.

*Praca opracowana w ramach dotacji celowej na prowadzenie badań naukowych lub prac rozwojowych oraz zadań z nimi związanych służących rozwojowi młodych naukowców oraz uczestników studiów doktoranckich.*

#### LITERATURA

- [1] BELCIK M., PIEKARSKA K., *Badania genotoksyczności próbek środowiskowych na przykładzie testów wykorzystujących szczep Salmonella typhimurium*, Interdyscyplinarne zagadnienia w inżynierii i ochronie środowiska: praca zbiorowa. T. 4 / pod red. Teodory M. Traczeńskiej i Bartosza Kaźmierczaka, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2014. 37–44.
- [2] [http://wyborcza.biz/biznes/1,143682,17418853,Oddychac\\_po\\_ludzku\\_\\_wyrzucmy\\_kopciuchy.html](http://wyborcza.biz/biznes/1,143682,17418853,Oddychac_po_ludzku__wyrzucmy_kopciuchy.html) [dostęp: 21.02.2015].
- [3] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/50/WE z dnia 21 maja 2008 roku w sprawie jakości powietrza i czystsze powietrze dla Europy.
- [4] PARK E.-J., ROH J. I. in., *PM<sub>2,5</sub> collected in a residential area included Th1-type inflammatory responses with oxidative stress in mice*, Environ. Res., 2011, Vol. 111 (3), 348–355.
- [5] PIEKARSKA K., *Modyfikacje testu Salmonella do oceny mutagenności pyłowych zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego*, Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 2008.
- [6] RYOHEI M., VAN EEDEN S.F., *The innate and adaptive immune response induced by alveolar macrophages exposed to ambient particulate matter*, Toxicology and Applied Pharmacology 2011 Vol. 257, 209–226.
- [7] NING L., TIAN X. i in., *The role of oxidative stress in ambient particulate matter-induced lung diseases and its implications in the toxicity of engineered nanoparticles*, Free Radical Biology & Medicine, 2008, Vol. 44, 1689–1699.
- [8] GŁĄB J., JAKÓBISIAK M. i in., *Immunologia*, Wyd. Naukowe PWN, Warszawa 2009.
- [9] VAN EEDEN S.F., HOGG J.C., *Systemic inflammatory response induced by particulate matter air pollution: the importance of bone-marrow stimulation*, Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A: Current Issues, 2002, Vol. 65:20, 1597–1613.

- [10] ALEXIS N.E., LAY J.C. i in., *Biological material on inhaled coarse fraction particulate matter activates airway phagocytes in vivo in healthy volunteers*, J. Allergy Clin. Immunol. 2006, Vol. 117, 1396–1403.
- [11] BECKER S., MUNDANDHARA S. i in., *Regulation of cytokine production in human alveolar macrophages and airway epithelial cells in response to ambient air pollution particles: further mechanistic studies*, Toxicol. Appl. Pharmacol., 2005, Vol. 207, 269–275.

#### IMMUNE RESPONSE MECHANISMS RELATED WITH PM<sub>10</sub> AND PM<sub>2.5</sub>

Particulate matter in the air is becoming an increasing problem in Poland contributing, inter alia, the situation of episodes of smog in cities. Human organism developed defense mechanisms to prevent foreign objects getting into body, but fine dust particles can penetrate directly into alveoli. There particulate matter is subjected to phagocytosis process and activate toll-like receptors. This article describes the mechanism of improvement the efficiency of phagocytosis and receptor activation caused by particulate matter.

Magdalena BOBIK, Irena KORUS\*

## **WYBRANE SUBSTANCJE CHEMICZNE JAKO MODYFIKATORY CZĄSTEK TLENKÓW ŻELAZA STOSOWANYCH DO USUWANIA JONÓW METALI CIĘŻKICH Z ROZTWORÓW WODNYCH**

Nanocząstki tlenków żelaza stanowią atrakcyjne sorbenty mineralne stosowane do usuwania jonów metali ciężkich z roztworów wodnych. Szereg charakterystycznych właściwości tych materiałów a więc: niewielkie rozmiary – rzędu kilkudziesięciu nanometrów, duża powierzchnia właściwa, wysoka reaktywność oraz właściwości magnetyczne sprawiają, iż posiadają one zdolność do efektywnego sorbowania jonów metali ciężkich oraz są stosunkowo łatwe do separacji z roztworu, po procesie sorpcji, za pomocą niewielkiego pola magnetycznego. Ponadto zarówno zdolność sorpcyjna jak i inne właściwości nanocząstek tlenków żelaza mogą być modyfikowane poprzez wprowadzanie do ich syntezy różnorodnych substancji chemicznych. W niniejszej pracy przeprowadzono próbę syntezy nanocząstek magnetytu wraz z modyfikowaniem ich powierzchni poprzez przyłączanie grup funkcyjnych wielkocząsteczkowych substancji chemicznych. Celem modyfikacji było zwiększenie zdolności sorpcyjnych nanocząstek względem kilku jonów metali: chromu(VI), chromu(III), ołowiu(II), miedzi(II), cynku(II), niklu(II) oraz kadmu(II).

### 1. WSTĘP

Zanieczyszczenie wody metalami ciężkimi jest obecnie globalnym problemem środowiskowym. Nie od dziś wiadomo, iż jedną z podstawowych potrzeb człowieka w prawidłowo funkcjonującym społeczeństwie jest dostęp do świeżej, czystej wody, która jednocześnie stanowi kluczowy element w ochronie zdrowia publicznego. W związku z tym coraz surowsze stają się regulacje dotyczące emisji metali ciężkich do środowiska wodnego jak również wzrastają wymagania dążące do minimalizacji ich występowania

---

\* Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, ul. Akademicka 2, 44-100 Gliwice, magdalena.bobik@polsl.pl.

w wodzie [2, 6]. Bardzo ważnym i wciąż nie rozwiązany w pełni problemem jest skuteczne usuwanie metali ciężkich z roztworów wodnych [5].

Istnieją konwencjonalne metody usuwania metali ciężkich z wody i ścieków takie jak koagulacja, chemiczne strącanie, ekstrakcja rozpuszczalnikowa, odwrócona osmoza, wymiana jonowa czy też elektrodializa, które pomimo wielu zalet posiadają również wady, w tym przykładowo - niską efektywność w przypadku małych stężeń, generację toksycznych odpadów czy też wysokie koszty. Alternatywę stanowi tu wciąż rozwijająca się gałąź nauki jaką jest nanotechnologia. W ochronie środowiska wodnego coraz większą uwagę przyciąga rozwój nowych, ekonomicznych nanomateriałów [2, 8]. Ze względu na szereg charakterystycznych własności fizykochemicznych, są one postrzegane jako bardzo efektywne sorbenty, wśród których można wyróżnić materiały takie jak nanocząstki metali, nanorurki węglowe, dendrymery czy też zeolity [11]. Na dużą uwagę zasługują nanomateriały w formie nanocząstek. Jedne z najbardziej obiecujących stanowią różne pochodne i rodzaje nanocząstek tlenków żelaza: magnetyt, maghemit oraz hematyt [9]. Posiadają one szereg unikalnych właściwości, w tym niską toksyczność, obojętność chemiczną czy też biokompatybilność, przez co wykazują duży potencjał w dziedzinie oczyszczania wody z różnorodnych zanieczyszczeń [8]. Ponadto nanocząstki zapewniają wysoką efektywność w separacji metali ciężkich, dużą reaktywność względem usuwanych jonów, a także szybką kinetykę sorpcji. Właściwości te są spowodowane ich bardzo małymi rozmiarami, rzędu nanometrów oraz dużą powierzchnią właściwą. Oprócz tego, charakterystyczną i niezwykle ważną cechą nanocząstek tlenków żelaza są ich właściwości magnetyczne. Cecha ta stanowi duże udogodnienie w systemach oczyszczania wody i ścieków, znacznie ułatwiając proces oddzielania nanocząstek od oczyszczonego medium, który można przeprowadzić stosując niewielkie pole magnetyczne wytwarzane np. przez magnes [5, 12]. Kolejnym korzystnym aspektem stosowania tlenków żelaza do separacji metali ciężkich jest możliwość modyfikowania ich powierzchni różnorodnymi substancjami. Modyfikowanie powierzchni może odbywać się poprzez tworzenie wokół cząstek nieorganicznej otoczki, czy też przyłączanie organicznych molekuł. Stosowanie modyfikatorów powierzchniowych nadaje nanocząstkom nowe właściwości. Wśród nich wyróżnić można przede wszystkim zwiększenie ich właściwości sorpcyjnych przez możliwość dodatkowego wiązania jonów metali poprzez przyłączone grupy funkcyjne. Ponadto modyfikowanie nanocząstek może powodować zwiększanie ich odporności na agregację, która jest zjawiskiem typowym aczkolwiek niepożądanym dla tego typu sorbentów, a także wzrost odporności na utlenianie bądź zapewnienie optymalnego ładunku powierzchniowego [4, 8]. W licznych artykułach naukowych udowadnia się zasadność stosowania nanocząstek tlenków żelaza do separacji metali ciężkich z roztworów wodnych, a także stosowania potencjalnych modyfikacji ich powierzchni celem zwiększenia ich zdolności sorpcyjnych [1, 4, 6, 10].

W niniejszej pracy przeprowadzono wstępną próbę syntezy nanocząstek tlenków żelaza w formie magnetytu poprzez metodę współstrącania chemicznego wraz z mo-

dyfikowaniem ich powierzchni różnorodnymi substancjami chemicznymi, które w większości stanowiły wielocząsteczkowe związki posiadające różnorodne grupy funkcyjne, w tym m.in.: grupy aminowe, karboksylowe, hydroksylowe, sulfonowe, czwartorzędowe grupy amoniowe itd.

Oceny zasadności modyfikowania nanocząstek poszczególnymi substancjami dokonano na podstawie ich zdolności sorpcyjnych względem kilku jonów metali ciężkich takich jak: chrom(VI), chrom(III), ołów(II), miedź(II), cynk(II), nikiel(II) oraz kadm(II).

## 2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### 2.1. ODCZYNNIKI

Syntezę nanocząstek magnetytu przeprowadzono stosując następujące odczynniki:

- $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Warchem),
- $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (Stanlab),
- $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , roztwór 25% (Stanlab).

Roztwory substancji modyfikujących o stężeniu 1% przygotowano w oparciu o:

- poli(chlorek diallilodimetyloamoniowy) - PDDAC,  $M_w=100000-200000$ , roztwór 20% (Sigma-Aldrich),
- poli(4-styrenosulfonian sodu) –PSS,  $M_w=70000$ , roztwór 30% (Sigma-Aldrich),
- polietylenoimina – PEI,  $M_w=250000$ , roztwór 50% (Sigma-Aldrich),
- sól sodowa kwasu poliakrylowego – PSA,  $M_w=30000$ , roztwór 40% (Sigma-Aldrich),
- sól disodowa kwasu etylenodiaminotetraoctowego – EDTA (POCH),
- glikol polietylenowy – PEG,  $M_w=1500$  (POCH),
- sól sodowa kwasu humusowego – HA (Sigma-Aldrich),
- komercyjny flokulant zawierający grupy karboksylowe Instar AS (ISCO Chemical Production),
- sól sodowa kwasu alginowego (Applichem),
- chitozan (BOC Sciences).

Roztwory adsorbatów (zawierające jony metali ciężkich) o stężeniu  $10 \text{ mg/dm}^3$  wykonano w oparciu o następujące sole:  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (POCH S.A.),  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (Merck).

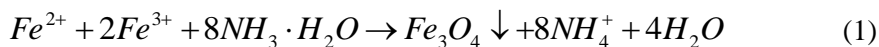


## 2.2. APARATURA

Spektrometr absorpcji atomowej SepctrAA 880 (Varian) z atomizacją w płomieniu acetylen-powietrze – aparat zastosowano w celu oznaczenia zawartości metali w roztworach po procesie sorpcji.

## 2.3. SYNTEZA

Syntezę modyfikowanych oraz niemodyfikowanych nanocząstek magnetytu przeprowadzono z zastosowaniem metody chemicznego współstrącania. Metoda polegała na strącaniu, w odpowiedniej temperaturze, nanocząteczek tlenków żelaza z mieszaniny soli  $FeCl_3$  oraz  $FeSO_4$  przy pomocy wodnego roztworu amoniaku zgodnie z reakcją [3]:



Przeprowadzono syntezę nanocząstek niemodyfikowanych oraz modyfikowanych jedenastoma substancjami modyfikującymi. Ilości reagentów oraz temperaturę syntezy wstępnie dobrano zgodnie z metodyką podaną przez Liu i in.[6]. Sole żelaza w ilości 6,1 g  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  oraz 4,2 g  $Fe_2SO_4 \cdot 7H_2O$  rozpuszczono w 100 cm<sup>3</sup> wody dejonizowanej i następnie podgrzano do temperatury 90°C. Po osiągnięciu pożądanej temperatury rozpoczęto mechaniczne mieszanie roztworu, dodano 10 cm<sup>3</sup> wody amoniakalnej (25%) oraz w przypadku syntezy nanocząstek modyfikowanych, 50 cm<sup>3</sup> roztworu odpowiedniego modyfikatora o stężeniu 1%. Mieszanie kontynuowano przez kolejne 30 min utrzymując w/w warunki temperaturowe. Po tym czasie mieszaninę ostudzono do temperatury pokojowej, a powstały podczas reakcji czarny osad magnetytu przemyto kilkukrotnie wodą, po czym maksymalnie od niej oddzielono przy użyciu krążków magnesu neodymowego. Tak uzyskany mokry osad nanocząstek wysuszono w temperaturze 40°C. Po wysuszeniu, w celu ułatwienia dozowania, osad delikatnie rozkruszono oraz roz tarto za pomocą moździerza uzyskując proszek.

## 2.4. PROCEDURA SORPCJI

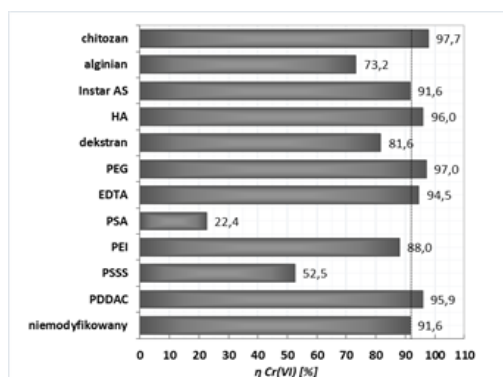
Proces adsorpcji prowadzono w plastikowych pojemnikach, do których odważano  $50 \pm 1$  mg suchego magnetytu w odpowiedniej formie chemicznej i dodawano 20 cm<sup>3</sup> roztworu właściwego metalu o stężeniu 10 mg/dm<sup>3</sup>. Tak przygotowane próbki poddawano wytrząsaniu na wytrząsarce przez okres 8 h w temperaturze pokojowej. Po tym czasie do analizy pobierano 10 cm<sup>3</sup> roztworów znad osadów oraz zakwaszono je 1 cm<sup>3</sup>  $HNO_3$  (roztwór 60%). Dla każdego z badanych z jonów metali wykonano po 3 powtórzenia sorpcji z każdym sorbentem.

### 3. PRZEDSTAWIENIE I OMÓWIENIE WYNIKÓW

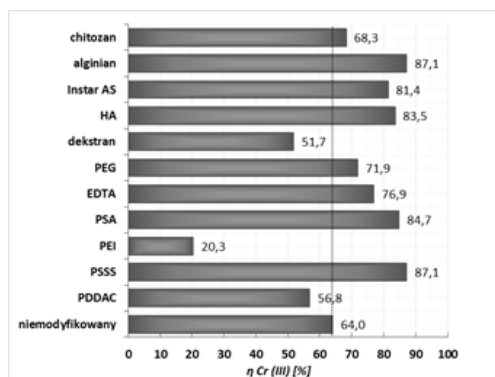
Na podstawie stężenia jonów metali w roztworach, obliczono efektywność procesu za pomocą wzoru:

$$\eta = \frac{C_p - C_k}{C_p} \cdot 100\% , \quad (2)$$

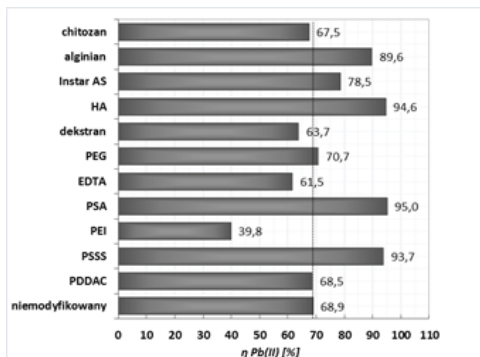
gdzie  $C_p$  oraz  $C_k$  to odpowiednio stężenie jonów metalu przed i po procesie sorpcji (stężenie początkowe oraz końcowe). Otrzymane wartości efektywności sorpcji dla poszczególnych jonów metali przedstawiono na rysunku 1–7, przy czym każdy słupek wykresów stanowi uśrednioną wartość uzyskaną z trzech wyników.



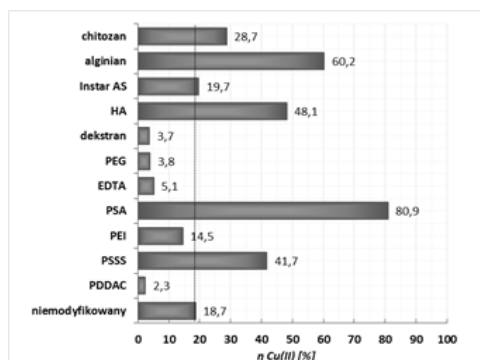
Rys. 1. Efektywność separacji jonów Cr(VI)



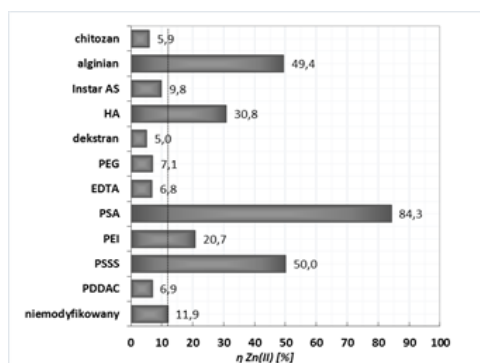
Rys. 2. Efektywność separacji jonów Cr(III)



Rys. 3. Efektywność separacji jonów Pb(II)

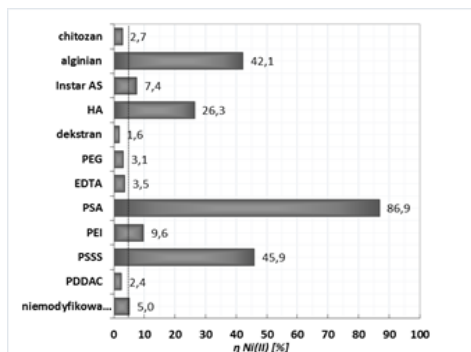


Rys. 4. Efektywność separacji jonów Cu(II)

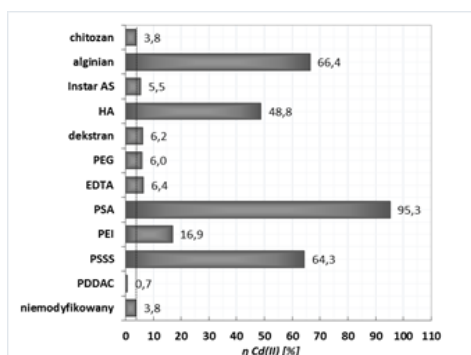


Rys. 5. Efektywność separacji jonów Zn(II)

Dokonując analizy powyższych wykresów można stwierdzić, iż dla większości z rozpatrywanych jonów metali istnieją substancje modyfikujące, które w mniejszym bądź też większym stopniu polepszają zdolności sorpcyjne nanocząstek tlenków żelaza.



Rys. 6. Efektywność separacji jonów Ni(II)



Rys. 7. Efektywność separacji jonów Cd(II)

Najmniejszy wpływ modyfikacji na właściwości sorpcyjne nanocząstek można założyć przy chromie(VI) (rys. 1). W porównaniu z separacją przy użyciu nanocząstek niemodyfikowanych, której efektywność wyniosła prawie 92%, modyfikacje pogarszają, bądź też jedynie w niewielkim stopniu polepszają, właściwości magnetytu. Zdecydowanie najgorsze wyniki uzyskano dla modyfikacji poli(akrylanem sodu) – PSA, w przypadku której efektywność separacji jonu wyniosła jedynie 22%. Dalej wśród modyfikacji negatywnie wpływających na właściwości sorpcyjne magnetytu względem Cr(VI), znalazły się modyfikacje poli(4-styrenosulfonianem sodu) - PSSS z efektywnością separacji 52%, a także alginianem sodu (73%), dekstranem (82%) oraz polietylenoiminą (88%), z czego trzy ostatnie modyfikatory pogarszały efektywność separacji jonów Cr(VI) w sposób mniej widoczny. Natomiast substancjami, które w niewielkim stopniu polepszały zdolności separacyjne magnetytu względem Cr(VI) były – chitozan, sól sodowa kwasu humusowego – HA, glikol piletynowy, EDTA oraz poli(chlorek diallilodimetyloamoniowy) – PDDAC – przy czym jak już wspomniano maksymalny wzrost efektywności był nieznaczny i wyniósł nie więcej niż 6%.

Uzyskany rezultat dużej efektywności separacji z wykorzystaniem niemodyfikowanych nanocząstek tlenków żelaza względem jonów Cr(VI) jest zgodny z wynikami

badania, prezentowanymi w literaturze. Ich skuteczność udowodniona została m.in. artykule autorstwa M. Amin i in. [1], gdzie maksymalna sorpcja jonów Cr(VI) na niemodyfikowanym magnetycie wyniosła ok. 85%. Z kolei prace autorstwa A. Predescu i in. [10] oraz E. Matei i in. [7] udowadniają efektywność niemodyfikowanych nanocząstek maghemitu – przedstawiona w nich maksymalna efektywność separacji jonów Cr(VI) wyniosła odpowiednio 70% oraz ponad 95%.

W przypadku chromu(III) (rys. 2) oraz ołowiu(II) (rys 3) zwiększenie zdolności separacyjnej nanocząstek po zastosowaniu modyfikacji jest bardziej widoczne. Nie można jednak jednoznacznie stwierdzić, która substancja modyfikująca w największym stopniu podnosi efektywność sorbentu.

Dla Cr(III) największe usunięcie, tj. w granicach 80–90% uzyskano w przypadku zastosowania jako środków modyfikujących alginianu sodu, PSSS, PSA, HA oraz Instaru AS. Kolejno znajdowały się nanocząstki modyfikowane PEG oraz EDTA z efektywnością separacji jonów wynoszącą ponad 70%, chitozaniem z efektywnością ok. 68% oraz nanocząstki niemodyfikowane, których skuteczność wyniosła ok. 64%. Do substancji pogarszających właściwości sorpcyjne magnetytu względem jonów Cr(III) zaliczyć można PDDAC, dekstran oraz przede wszystkim PEI, której zastosowanie zmniejszyło efektywność nanocząstek do 20%.

Podobne wyniki, z małymi różnicami, uzyskano dla jonów Pb(II), przy czym maksymalna efektywność separacji wyniosła tutaj ponad 90% dla modyfikacji PSA, HA oraz PSSS, 90% alginianem sodu oraz ok. 80% Instarem AS. Nieco ponad 70% usunięcie jonu uzyskano dla modyfikacji PEG, który w sposób nieznaczny polepszył właściwości separacyjne sorbentu w porównaniu z nanocząstkami niemodyfikowanymi, których efektywność wyniosła ok 69%. Do substancji w niewielkim stopniu pogarszających efektywność nanocząstek zaliczyć można dekstran, EDTA i podobnie jak w przypadku jonów Cr(III) – PEI, której zastosowanie spowodowało zdecydowanie najmniejsze usunięcie jonów Pb(II), wynoszące ok. 40%.

Analizując kolejne wykresy (rys. 4–7), dotyczące separacji jonów miedzi(II), cynku(II), niklu(II) oraz kadmu(II) zauważyć można pewne cechy wspólne. Dla wszystkich tych jonów efektywność separacji niemodyfikowanych nanocząstek jest stosunkowo niewielka, przy czym zdecydowanie najmniejszy stopień usunięcia uzyskano dla Ni(II) oraz Cd(II) – w granicach 4–5%, nieco większy dla Zn(II) – 12% oraz największy w tej grupie jonów dla Cu(II) – około 19%. Z kolei największą separację jonów, uzyskano dla modyfikacji poli(akrylanem sodu) – PSA, która prowadziła do wielokrotnego zwiększenia zdolności separacyjnych magnetytu w porównaniu z jego niemodyfikowaną odmianą. Uzyskane efektywności separacji wyniosły od ok. 80% dla jonów Cu(II), przez 84% oraz 87% dla, odpowiednio, jonów Zn(II) oraz Ni(II), do maksymalnie 95% dla jonów Cd(II). Kolejnymi substancjami, które w sposób widoczny poprawiały właściwości separacyjne nanocząstek względem tej grupy jonów były PSSS, alginian oraz sól sodowa kwasu humusowego – HA. Z kolei PEI nieznacznie poprawiła efektywność nanocząstek względem Cd(II), Zn(II) oraz Ni(II)

natomiast chitozan względem Cu(II). Pozostałe modyfikacje nie powodowały wyraźnego wzrostu zdolności separacyjnych magnetytu bądź też w niewielkim stopniu je pogarszały.

#### 4. PODSUMOWANIE

W pracy udowodniono zasadność stosowania sorbentów mineralnych w postaci nanocząstek magnetytu do usuwania jonów miedzi(II), chromu(VI), chromu(III), cynku(II), niklu(II), ołowiu(II) oraz kadmu(II). Wykazano, iż istnieją substancje modyfikujące, które w przypadku większości metali w mniejszym bądź większym stopniu zwiększają efektywność separacji ich jonów z roztworów.

W przypadku chromu(VI), efektywność separacji przy użyciu nanocząstek niemodyfikowanych była najwyższa spośród wszystkich rozpatrywanych jonów metali ciężkich – sięgała ponad 90%. Ponadto stwierdzić można, iż znaczna część proponowanych modyfikacji nie powodowała istotnych zmian w ilości usuniętego jonu, niektóre natomiast – głównie poli(akrylan sodu) – PSA – w sposób zauważalny właściwości separacyjne magnetytu pogarszały. Można więc stwierdzić, iż w przypadku Cr(VI) kluczowe znaczenie będą miały miejsca aktywne niemodyfikowanej powierzchni sorbentu bez konieczności jej modyfikacji.

W przypadku badanych modyfikacji tlenków żelaza, najbardziej zauważalna, w większości kilkukrotna poprawa efektywności separacji, następowała przy stosowaniu PSA, PSSS, alginianu oraz HA w odniesieniu do jonów miedzi(II), cynku(II), niklu(II) oraz kadmu(II). Ponieważ sorpcja na magnetycie niemodyfikowanym była w przypadku tych jonów stosunkowo niewielka, stwierdzić można, iż prawdopodobnie jej wzrost był spowodowany wiązaniem jonów metali przez grupy funkcyjne substancji modyfikujących włączone w strukturę magnetytu.

Pośrednie efekty modyfikacji uzyskano w przypadku jonów ołowiu(II) oraz chromu(III), dla których stopień usunięcia uzyskany przy zastosowaniu samych niemodyfikowanych nanocząstek był znaczny, a użycie modyfikatorów, w przeważającej części, prowadziło do stosunkowo niewielkiego zwiększenia efektywności separacji tych jonów.

#### LITERATURA

- [1] AMIN M.M., KHODABAKHSI A., *Removal of Cr(VI) from simulated electroplating wastewater by magnetite nanoparticles*, Environmental Engineering and Management Journal, 2010, Vol. 9, No. 7, 921–927.

- [2] CARLOS L., EINSCHLAG F., *Waste Water - Treatment Technologies and Recent Analytical Developments*, Chapter 3: Applications of Magnetite Nanoparticles for Heavy Metal Removal from Wastewater, InTech, 2013, 63–77, ISBN 978-953-51-0882-5.
- [3] GIRALDO J., ERTO A., MORENO-PIRAJAN J.C., *Magnetite nanoparticles for removal of heavy metals from aqueous solutions: synthesis and characterization*, Adsorption, 2013, No. 19, 465–474.
- [4] GOON I.Y., ZHANG C., LIM M., GOODING J.J., AMAL R., *Controlled fabrication of polyethyl-enimine-functionalized magnetic nanoparticles for the sequestration and quantification of free Cu<sup>2+</sup>* Langmuir, 2010, Vol. 26, No.14, 12247–12252.
- [5] HUA M., ZHANG S., PAN B., *Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: A review*, Journal of Hazardous Materials, 2012, Vol. 211–212, 317–331.
- [6] LIU J.F., ZHAO. S. Z., JIANG G.B., *Coating Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetite nanoparticles with humic acid for high efficient removal of heavy metals in water*, Environmental Science & Technology, 2008, Vol. 42, 6949–6954.
- [7] MATEI E., PREDESCU A., VASILE E., *Properties of magnetite iron oxides used as materials for wastewater treatment*, Journal of Physics: Conference Series, 2011, Vol. 304, No. 1, 1–9.
- [8] NEYAZ N., SIDDIQUI W.A., NAIR K.K., *Application of surface functionalized iron oxide nano-materials as a nanosorbents in extraction of toxic heavy metals from ground water: A review*, International Journal of Environmental Science, 2013, Vol. 4, No. 4, 472–483.
- [9] PETCHAROEN K., SIRIVAT A., *Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles via the chemical co-precipitation method*, Materials Science and Engineering: B, 2012, Vol. 177, No. 5, 421–427.
- [10] PREDESCU A., NICOLAE A., *Adsorption of Zn, Cu and Cd from waste waters by means of magnetite nanoparticles*, UPB Scientific Bulletin.2012, Vol. 74, No. 1.
- [11] SAVAGE N., DIALLO M., *Nanomaterials and water purification: Opportunities and challenges*, Journal of Nanoparticle Research, 2005, No. 7, 331–342.
- [12] TANG S.C.N., LO I. M. C., *Magnetic nanoparticles: Essential factors for sustainable environmental applications*, Water Research, 2013, No. 47, 2613–2632.

#### SELECTED CHEMICAL SUBSTANCES AS THE MODIFIERS OF THE IRON OXIDE PARTICLES USED FOR REMOVAL OF HEAVY METAL IONS FROM THE AQUEOUS SOLUTIONS

Iron oxide nanoparticles are the attractive mineral sorbents used in the removal of metal ions from aqueous solutions. Several special properties of these materials, namely: small size – up to several nanometers, large specific surface area, high reactivity and magnetic properties, make the particles to have the capacity for effective heavy metals ions sorption and to be easily separated from the solution after sorption process using a small magnetic field. Furthermore, both the sorption capacity and the other properties of the iron oxide nanoparticles can be modified by the chemical substances introduced during their synthesis. In this study an attempt of synthesis of magnetite nanoparticles with surface modifications by functional groups of macromolecular substances attaching was conducted. The aim of the modification was to increase the sorption capacity of the nanoparticles with respect to several metal ions: chromium(VI), chromium(III), lead(II), copper(II), zinc(II), nickel(II) and cadmium(II).

Bartosz BROWARCZYK, Agnieszka TRUSZ-ZDYBEK \*

## WPLYW WARUNKÓW HYDRAULICZNYCH I RODZAJU MATERIAŁU NA BIOFILM W SIECI WODOCIĄGOWEJ

Tworzący się w sieci dystrybucji wody biofilm może stanowić rezerwuuar mikroorganizmów chorobotwórczych i jest jedną z głównych przyczyn wtórnego zanieczyszczenia wody w sieci wodociągowej. Szereg mikroorganizmów tworzących struktury biofilmu ze względu na swoje właściwości umożliwia rozwój błony biologicznej na powierzchniach wewnętrznych różnych materiałów z których konstruowane są sieci wodociągowe nawet tych, które do niedawna były uważane jako „bezpieczne mikrobiologicznie”, jak również umożliwia rozwój biofilmu zarówno w miejscach stagnacji wody, jak i jej szybkiego przepływu, a nawet turbulentnego. W związku z tym istotne jest jak najlepsze poznanie i zrozumienie czynników wpływających na formowanie się biofilmu, aby m.in. stworzyć skuteczne strategie i algorytmy przeciwdziałania temu zjawisku w sieci dystrybucji wody. W pracy skupiono się na przeanalizowaniu doniesień literaturowych dotyczących wpływu warunków hydraulicznych i rodzaju materiału na tworzenie się biofilmu.

### 1. WSTĘP

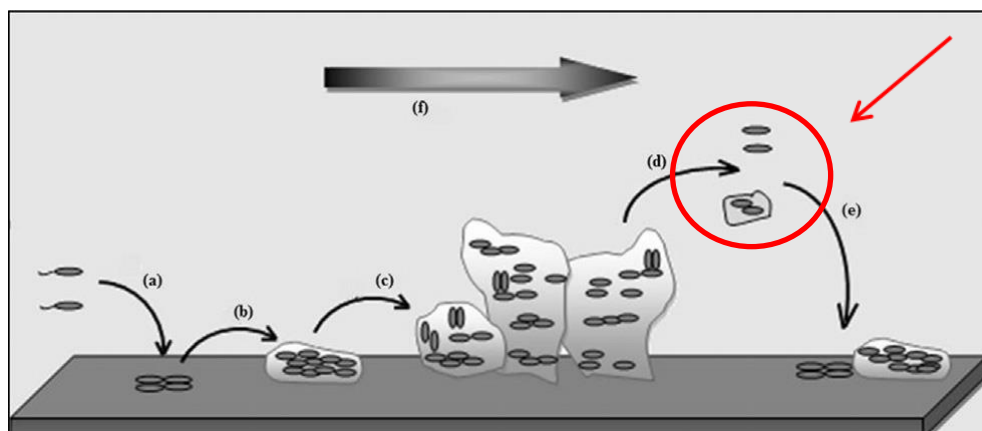
Tworzenie się biofilmu w sieci dystrybucji wody jest procesem wieloetapowym polegającym na naturalnej zdolności mikroorganizmów do: adhezji, namnażaniu oraz osadzaniu się w galaretowatej matrycy (matrix) składającej się z zewnątrzkomórkowych substancji EPS (*Extracellular Polymeric Substances*) – rysunek 1 [13–5]. Oprócz EPS, które są mieszaniną białek, polisacharydów, kwasów nukleinowych, kwasów uronowych i humusowych, substancji lipidowych i innych wydzielonych przez mikroorganizmy, biofilm gromadzi zewnątrzkomórkowe enzymy i produkty metabolizmu [16]. W jego skład mogą wchodzić również osady pochodzące z wody oraz produkty korozji. Wśród mikroorganizmów tworzących błonę biologiczną

---

\* Politechnika Wroclawska, Wydział Inzynierii Środowiska, Wyb. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, bartosz.browarczyk@gmail.com, agnieszka.trusz-zdybek@pwr.edu.pl.



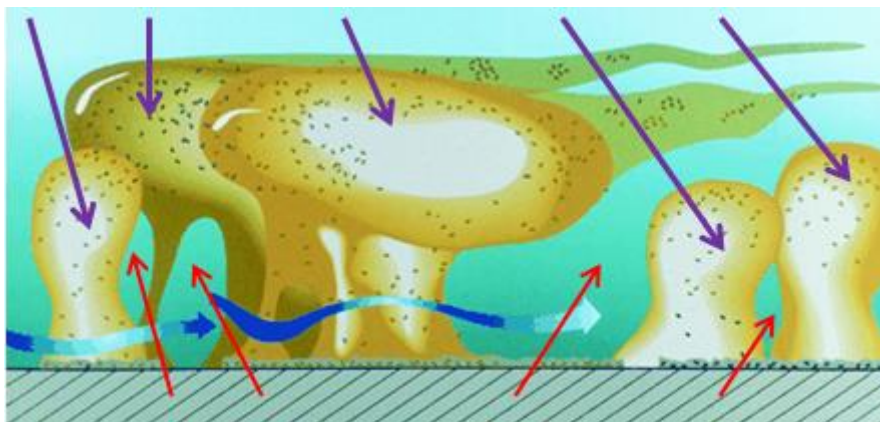
w sieci dystrybucji wody, ze względu na swoje właściwości, najprawdopodobniej zarówno bakterie jak i grzyby nitkowate oraz grzyby drożdżoidalne odgrywają kluczową rolę [17]. Natomiast dojrzały biofilm tworzący sieć mikrokolonii i kanałów [17] – rys. 2 stanowi środowisko życia dla organizmów o różnych preferencjach pokarmowych i tlenowych [18]. Na rysunku 1 przedstawiono etapy tworzenia się biofilmu z uwzględnieniem najbardziej niebezpiecznego z punktu widzenia odbiorcy i użytkownika wody momentu – odrywania się pojedynczych mikroorganizmów i/lub wirusów, czy też fragmentów biofilmu do wody (pkt d- dodatkowo oznaczony czerwoną strzałką).



Rys. 1. Formowanie się biofilmu (a-adhezja, b- inicjacja, tworzenie się kolonii, wytwarzanie EPS, c-dojrzwanie biofilmu), d-odrywanie się pojedynczych form lub fragmentów biofilmu, e-kolonizacja nowych miejsc, f- strumień wody [13 – modyfikacja własna]

Złożoność struktury biofilmu wpływa na jego integralność, fizyczno-chemiczne i biologiczne właściwości [15], jak również sprzyja transferowi horyzontalnemu genów (m. in. genów oporności na leki) i czynników stabilizujących struktury biofilmu [19, 20, 29] oraz zapewnia ochronę komórkom przed niekorzystnymi czynnikami zewnętrznymi, takimi jak: zmiany hydrauliczne w sieci (szczególnie te gwałtowne), oddziaływanie antybiotyków, środków dezynfekcyjnych i promieniowania UV [19]. Stąd też mikroorganizmy czy wirusy wchodzące w skład biofilmu mają znacznie większe szanse na przetrwanie niekorzystnych warunków niż te występujące w formie planktonowej [19, 21]. Ze względu na swoje właściwości odżywcze i ochronne biofilm jest rezerwuarem m. in. wirusów jelitowych (np.: adenowirusów, rotawirusów, norowirusów), bakterii (np. wskaźnikowych bakterii fekalnych *Escherichia coli*), czy obligatoryjnych bakterii patogennych pochodzenia kałowego (takich jak *Campylobacter spp.*), jak również oportunistycznych bakterii pochodzących ze środowiska (np.: *Legionella spp.*, *Pseudomonas aeruginosa*) i pasożytniczych pierwotniaków

(np. *Cryptosporidium parvum*) oraz grzybów (z rodzaju: *Aspergillus*, *Penicillium*, *Cladosporium*, *Acremonium*), których mikotoksyny są przyczyną wielu chorób człowieka, jak chociażby grzybice, alergie, stany zapalne błon śluzowych itp. [15, 17, 22, 23]. Rozwój błony biologicznej w sieci dystrybucji wody może wpływać na niszczenie materiałów z których jest zbudowana, powodować zmiany organoleptyczne wody ale przede wszystkim może wpływać negatywnie na zdrowie, a nawet życie konsumentów, szczególnie w momentach odrywania się fragmentów błony biologicznej [13, 15, 24, 25]. Związane jest to z obecnymi w jego strukturach mikroorganizmami, jak również wirusami o charakterze chorobotwórczym lub potencjalnie chorobotwórczym.



Rys. 2. Dojrzały biofilm – czerwone strzałki pokazują kanały, fioletowe - mikrokolonie [30 – modyfikacja własna]

Formowanie się biofilmu związane jest z wieloma czynnikami takimi jak: warunki fizyczne (prędkość przepływu, naprężenia ścinające, temperatura wody, rodzaj i materiał rur itp.), parametry chemiczne (rodzaj i ilość składników odżywczych i ich biodostępność, obecność osadów korozyjnych, rodzaj i stężenie środka dezynfekującego i jego pozostałości, obecność i stężenie cząstek organicznych i nieorganicznych, jonów itp.) oraz czynników biologiczne (np. skład mikrobiologiczny) [13, 26-28].

## 2. WPŁYW WARUNKÓW HYDRAULICZNYCH NA STRUKTURĘ BŁONY BIOLOGICZNEJ

W ciągu doby rozbiór wody w sieci wodociągowej jest zmienny. W godzinach porannych lub wieczornych, ma miejsce rozbiór maksymalny, natomiast w nocy zachodzi stagnacja wody w przewodach. Zmienność w przepływach m.in. implikuje odpo-

wiednie warunki do namnażania się błony biologicznej na wewnętrznych powierzchniach rurociągów oraz może wpływać na odrywanie się fragmentów bądź całych kawałków biofilmu, co prowadzi do wtórnego zanieczyszczenia wody wodociągowej.

W pracy Markku J. i in. [1] zaobserwowano, że wraz ze wzrostem prędkości wody do 0,17 m/s dla przewodów miedzianych, a dla przewodów z polietylenu (PE) – do 0,12 m/s – co odpowiadało górnej granicy prędkości dla przepływu laminarnego (tabela 1), ogólna liczba bakterii (OLB) w biofilmie wzrastała. Jednakże już przy prędkościach 0,28 m/s dla miedzi oraz 0,19 m/s dla PE – zmniejszała się. Warunki prowadzenia badań odpowiadają danym podanym w tabeli 1.

Tabela 1. Warunki hydrauliczne panujące w układzie badawczym [1]

Natężenie przepływu, dm <sup>3</sup> /min.	Prędkość przepływu Cu, m/s	Prędkość przepływu PE, m/s	Liczba Reynoldsa, Cu	Liczba Reynoldsa, PE	Rodzaj przepływu
0,2	0,04	0,03	424	346	laminarny
0,4	0,09	0,06	847	693	laminarny
0,8	0,17	0,12	1694	1386	laminarny
1,3	0,28	0,19	2753	2252	przejściowy

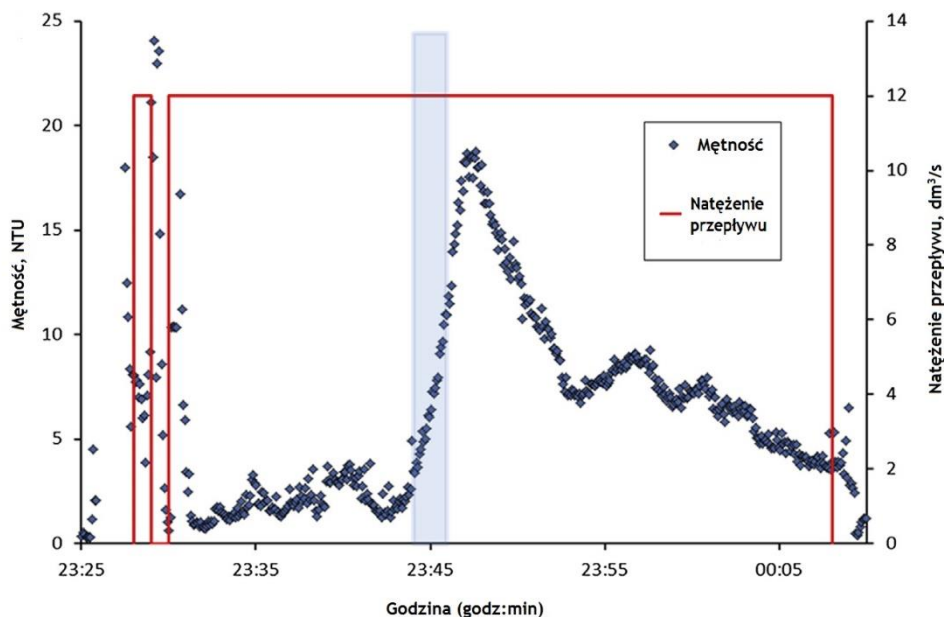
Wzrost liczby mikroorganizmów w biofilmie wraz ze wzrostem prędkości przepływu wody, jak tłumaczy w pracy M. Świdarska-Bróż [5], może być związany ze zwiększonym transportem substancji odżywczych do mikroorganizmów z wody poprzez kanały w biofilmie. Z kolei nagły spadek ilości bakterii w biofilmie może być spowodowany nadmiernymi siłami tnącymi, powodującymi odrywanie się fragmentów biofilmu od ścianek rurociągów [1]. Wraz ze wzrostem przepływu wody, wzrasta konsumpcja składników odżywczych przez mikroorganizmy biofilmu. Związane to jest z zintensyfikowanym transferem masowym przy wyższych prędkościach przepływu wody [1, 2] oraz ich większą podażą. Z drugiej jednak strony, wyższe prędkości powodują, że biofilm ma mniej porowatą strukturę, co z kolei może utrudniać transfer składników odżywczych [2].

Jak wcześniej wspomniano – przy największych prędkościach przepływu wody dla warunków przejściowych lub turbulentnych zachodzi odrywanie fragmentów biofilmu z powierzchni przewodów. Z drugiej jednak strony, przy wysokich prędkościach oraz małej podaży substancji odżywczych – biofilm ma formę bardziej zwartą [1, 2, 5, 7]. Związane jest to z tym, że w przypadku dużej podaży biologicznie przyswajalnego węgla oraz małej podaży substancji odżywczych takich jak: azot, potas i fosfor – następuje wzmoczona produkcja EPS, która zwiększa wytrzymałość biofilmu na odrywanie się od ścianek przewodu [8]. Wysoce rozwinięte EPS pogarsza warunki transportu masowego produktów takich jak dezynfektanty w głąb biofilmu [8]. Istotny jest również fakt, że składnikiem odżywczym limitującym wzrost mikroorganizmów w biofilmie jest fosfor [1, 2, 5].

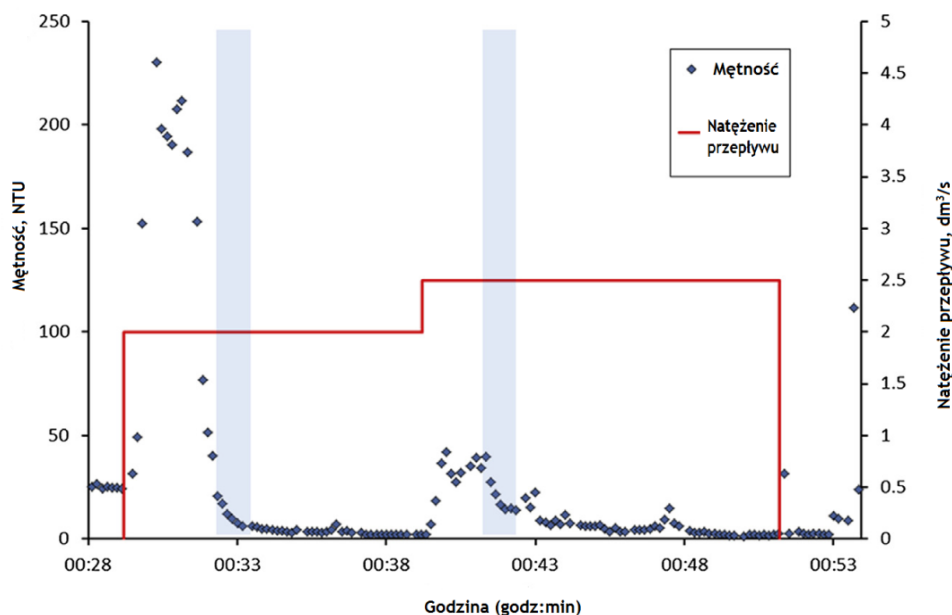
Przepływ laminarny lub przejściowy, który zapewnia niskie prędkości przepływu wody, może gwarantować zachodzenie reakcji pomiędzy materiałem z którego zbudowana jest sieć wodociągowa, a biofilmem, czyli powodować jego ługowanie [8].

Powszechnie uważa się, że wysokie prędkości przepływu całkowicie usuwają istniejący biofilm, jednak może to być wrażenie mylne spowodowane obserwacją wody ujmowanej, a nie struktury biofilmu wewnątrz rurociągu. Biofilm w warunkach przepływu turbulentnego (np. płukanie sieci) nabiera struktury zwartej, zwiększa swoją gęstość na wewnętrznych powierzchniach przewodów. Potwierdzeniem tego mogą być badania opublikowane przez Douterelo I. i in. [7], które wykazały, że co prawda zdecydowanie większa część biofilmu odrywana jest od wewnętrznych powierzchni rurociągów w tzw. „pierwszej fali płukania”, co skutkuje wysoką mętnością wody, jednak dalsze płukanie sieci powodować może dopływ wody do odbiorcy o podwyższonym wskaźniku mętności.

Zjawisko istnienia struktury zwartej biofilmu bardzo dobrze obrazuje wykres 3 z badań prowadzonych przez Douterelo I. i in. [7].



Rys. 3. Wykres przedstawiający wpływ natężenia przepływu na mętność wody dla obiegu z przewodem PE w podanym przedziale czasowym [7]



Rys. 4. Wykres przedstawiający wpływ natężenia przepływu na mętność wody dla obiegu z przewodem żeliwnym w podanym przedziale czasowym [7]

Zarówno dla przewodów z PE jak i żeliwnych widać, że „pierwsza fala” porywa duże ilości osadów (wysoki wskaźnik mętności). Kolejno następuje „faza wygaszenia” – mętność znacząco spada i utrzymuje się na równym poziomie, aż do kolejnego piku, który może oznaczać odrywanie się pozostałej części biofilmu o niskim poziomie adhezji. W obu przypadkach po drugim pikie, wartość mętności spada, co oznacza, że coraz mniej biofilmu odrywa się od ścianek przewodów, a co za tym idzie, świadczy to o zmianie struktury samego biofilmu, czy też o tym, że pozostał już tylko biofilm o strukturze zwartej [7].

Reasumując, niskie przepływy wody w sieci wodociągowej sprzyjają tworzeniu się biofilmu na ściankach przewodów, jednak w obliczu małej ilości substancji organicznych w wodzie oraz małych prędkości, stężenie fosforu może okazać się limitujące do dalszego rozwoju biofilmu. Z kolei wysokie przepływy utrudniają tworzenie biofilmu na ściankach przewodów, jednak zapewniają, dzięki wysokim prędkościom wody wzmożony dopływ substancji organicznych. Z drugiej jednak strony powodują powstawanie bardziej zwartej struktury biofilmu [8] w głąb której utrudniony jest transfer masy.

Warunki hydrauliczne to również ciśnienie panujące w sieci, które jest zależne od rozbioru wody w ciągu doby. Zbyt niskie ciśnienia (poniżej 0,2 MPa) mogą powodować intruzję zanieczyszczeń do wody wodociągowej z zewnątrz. Nadmierny wzrost

ciśnienia znacząco wpływa na stan techniczny rurociągów, prowadząc do powstawania makroporów, sprzyjających rozwojowi korozji biologicznej [6].

### 3. WPŁYW MATERIAŁU, Z KTÓREGO WYKONANO PRZEWODY NA STRUKTURĘ BŁONY BIOLOGICZNEJ

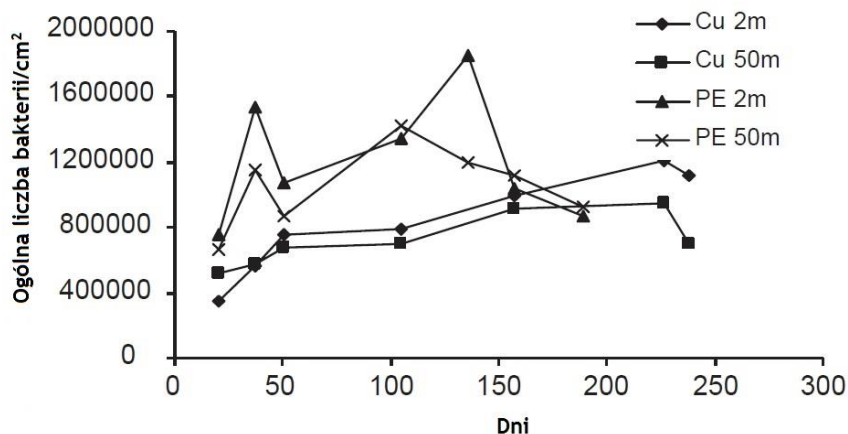
Obecnie na rynku dostępnych jest wiele materiałów, z których wykonywane są sieci wodociągowe. W zależności od warunków terenowych, wymaganej średnicy oraz wytrzymałości, stosowane są materiały z tworzyw sztucznych (PE, PCV) lub korodujących (stal, żeliwo, miedź). Niezależnie od zastosowanego materiału, niemożliwe jest zabezpieczenie sieci wodociągowej przed wtórnym zanieczyszczeniem. Każdy z materiałów stwarza odmienny potencjał powstawania biofilmu zarówno pod względem jego struktury, jak i różnorodności.

Najczęściej stosowane do budowy sieci wodociągowych są tworzywa sztuczne, ze względu na mały potencjał do korozji. Nowe przewody, mogą być źródłem substancji odżywczych dostających się do wody, w wyniku ich wypłukania z wewnętrznych ścianek rurociągu, tym samym przyspieszając rozwój biofilmu [1, 4, 5, 9]. Przewody z tworzyw sztucznych zawierają wiele chemikaliów, do których należą: antyutlenia-cze, plastyfikatory i fotostabilizatory, które mogą być źródłem fosforu [4, 11]. Dlatego też, zalecane jest płukanie przewodów PE przed użyciem [4]. W badaniach prowadzonych przez Markku J. i in. [4], w ciągu pierwszych 50 dni trwania eksperymentu, odnotowano większą ilość bakterii na rurociągach z PE. Związane to mogło być ze wzmożoną podażą substancji odżywczych na skutek procesu ługowania, np. fosforu. Natomiast po ok. 200 dniach eksperymentu, ilość bakterii heterotroficznych w przewodach miedzianych i z polietylenu była na podobnym poziomie. Wskazywać to może na całkowite wypłukanie fosforu z polietylenu.

Materiały korodujące, takie jak: stal lub żeliwo stosowane były kiedyś, a obecnie wykorzystywane są jedynie w przypadku terenów zagrożonych szkodami górnictwami. Natomiast często stosowanym materiałem, w szczególności w instalacjach wewnętrznych, jest miedź. Materiały niesyntetyczne charakteryzują się zdecydowanie większą chropowatością niż tworzywa sztuczne, co sprzyja adhezji komórek oraz kolonizacji elementów sieci [8]. Potwierdzają to badania, które wykazały, że miedź wykazuje wyższy potencjał wzrostu mikroorganizmów od PE [1]. Z drugiej jednak strony należy zwrócić uwagę, że znaczący wzrost stężenia miedzi w wodzie, może działać inhibującą na rozwój mikroorganizmów [4]. Analogicznie właściwości wykazują przewody stalowe [5].

Badania Yu J., Kim D., Lee T. [11] wykazały, że najmniejsza liczba mikroorganizmów zasiedliła przewody z miedzi, natomiast zdecydowanie więcej komórek znajdowało się na przewodach ze stali nierdzewnej lub tworzyw sztucznych. Różnice te

mogą świadczyć o tym, że rodzaj podłoża jest czynnikiem determinującym rozwój biofilmu pod względem ilościowym oraz jakościowym.



Rys. 5. Ogólna liczba bakterii (OLB) w zależności od materiału na przestrzeni kolejnych dni [4]

Wartym zwrócenia uwagi jest fakt, że produkty korozji zużywają wprowadzane środki dezynfekujące lub utrudniają ich dostęp do mikroorganizmów w biofilmie, co sprzyja ich rozwojowi w sieci wodociągowej [5].

Częstym zabiegiem w celu oczyszczenia sieci wodociągowej z zalegającego biofilmu jest jej płukanie poprzez zamknięcie zasuw na wybranym odcinku, a otwarciu hydrantów przeciwpożarowych. W trakcie płukania sieci, ma miejsce przepływ turbulentny, o prędkościach zdecydowanie przewyższających prędkości w trakcie eksploatacji układu. Jak wykazano w pracy Douterelo I. i in. [3] działania te nie zapewniają całkowitego wypłukania biofilmu z sieci wodociągowej. W badaniach prowadzonych przez Douterelo I. i in. [7] stwierdzono różnicę w mętności wody po płukaniu w zależności od materiału. Dla przewodów z PE przeprowadzono płukanie przy natężeniu 12 dm<sup>3</sup>/s, co odpowiadało prędkości 1,5 m/s. Eksperyment prowadzony był przez 38 minut, a pik w odczycie mętności zauważono dopiero po ok. 20 minutach i wynosił 19 NTU (NTU – ang. Nephelometric Turbidity Unit – nefelometryczna jednostka mętności). W przypadku instalacji z żeliwa przeprowadzono płukanie przy natężeniu 2,5 dm<sup>3</sup>/s co odpowiadało prędkości przepływu 0,6 m/s. Badanie prowadzone było przez ok. 20 minut, a pik w odczycie mętności zaobserwowano już po ok. 10 minutach i wynosił 42 NTU. Różnica w maksymalnym poziomie mętności dla obu instalacji, zasilanych tą samą wodą wodociągową, może świadczyć o mocniejszym przyleganiu biofilmu do materiałów syntetycznych niż materiałów łatwo korodujących [8, 10]. Kolejnym wnioskiem płynącym z tej symulacji, może być fakt, że większa ilość materiału biologicznego jest w stanie zgromadzić się na przewodach korodujących, który

jednocześnie jest podatny na odrywanie się od ścianek przewodów, powodując wtórne zanieczyszczenie wody.

W pracach [7, 11] zauważono również, że na przewodach z tworzyw sztucznych jest większa różnorodność mikroorganizmów, natomiast na przewodach korodujących – mniejsza, ale występuje ich więcej. Większa ilość mikroorganizmów znajduje się na przewodach korodujących, ze względu na powstawanie porów związanych z korozją chemiczną przewodów, co stanowi bardzo dobre podłoże do zasiedlania i rozwoju mikroorganizmów oraz stanowi ochronę przed zwiększonymi przepływami. Z kolei różnorodność bakterii w przypadku żeliwa jest mniejsza od polietylenu ze względu na obrastanie tego materiału przez bakterie żelazowe, wypierające inne mikroorganizmy [4].

#### 4. PODSUMOWANIE

Tworzenie się biofilmu jest zjawiskiem nieuniknionym w eksploatacji sieci wodociągowej. Proces ten zależy od wielu czynników, takich jak: jakość wody, warunki hydrauliczne, rodzaj materiału z którego wykonano przewody, długość oraz stan techniczny sieci i wiele innych. W pracy skupiono się na rodzaju materiału oraz warunków hydraulicznych, które należy rozpatrywać równolegle w aspekcie tworzenia się biofilmu na wewnętrznych powierzchniach sieci wodociągowej. Z jednej strony zastosowany materiał może wspomagać rozwój mikroorganizmów błony biologicznej, z drugiej - inhibować. Bywają sytuacje gdzie jeden materiał np. miedź, może wpływać w dwojaki sposób: poprzez swoją porowatość stwarza warunki do rozwoju biofilmu, a równocześnie łączy do wody związki inhibujące ich rozwój – metale. Wykazano również, że tworzywa sztuczne mogą wprowadzać do wody substancje odżywcze takie jak fosfor, który determinuje namnażanie się błony biologicznej. Z drugiej jednak strony tworzywa sztuczne, sprzyjają powstawaniu zwartego biofilmu w głąb, do którego utrudniony jest transfer masowy składników odżywczych.

Zmienność warunków hydraulicznych warunkuje powstawanie, a następnie możliwość rozwoju mikroorganizmów. Przy niskich przepływach wody w sieci wodociągowej biofilm jest w stanie przylegać do ścianek przewodu, natomiast przy wysokich odrywać się, zanieczyszczając ujmowaną wodę. Problem stanowi zmienność warunków hydraulicznych podczas doby, w wyniku zmiennego rozbioru – co sprzyja cykлом tzw. „przyleganie/odrywanie”. Ponadto, zmienność przepływu wraz z dostępnością substancji odżywczych (która jest zależna od samej prędkości przepływu oraz zastosowanego materiału) mogą sprzyjać powstawaniu mikroorganizmów o bardzo dobrych zdolnościach adhezyjnych w wyniku wydzielania warstwy EPS.

*Praca współfinansowana w ramach badań statutowych S40-029.*



## LITERATURA

- [1] LEHTOLA M.J., LAXANDER M., MIETTINEN I.T., HIRVONEN A., VARTIAINEN T., MARTIKAINEN P. J., *The effects of changing water flow velocity on the formation of biofilms and water quality in pilot distribution system consisting of copper or polyethylene pipes*, Water Research, 2006, Vol. 40, 2151–2160.
- [2] SIMOES L.C., AZEVEDO N., PACHECO A., KEEVIL C.W., VIEIRA M.J., *Drinking water biofilm assessment of total and culturable bacteria under different operating conditions*, Biofouling: The Journal of Bioadhesion and Biofilm Research, 2006, Vol. 22, No. 2, 91–99.
- [3] DOUTERELO I., SHARPE R.L., BOXALL J.B., *Influence of hydraulic regimes on bacterial community structure and composition in an experimental drinking water distribution system*, Water Research, 2013, Vol. 47, 50–516.
- [4] LEHTOLA M.J., MIETTINEN I.T., KEINANEN M.M., KEKKI T. K., LAINE O., HIRVONEN A., VARTIAINEN T., MARTIKAINEN P.J., *Microbiology, chemistry and biofilm development in a pilot drinking water distribution system with copper and plastic pipes*, Water Research, 2004, Vol. 38, 3769–3779.
- [5] ŚWIDERSKA-BRÓŹ M., *Czynniki współdecydujące o potencjale powstawania i rozwoju biofilmu w systemach dystrybucji wody*, Ochrona Środowiska, 2010, Vol. 32, No. 3.
- [6] ŚWIDERSKA-BRÓŹ M., WOLSKA M., *Główne przyczyny wtórnego zanieczyszczenia wody w systemie dystrybucji*, Ochrona Środowiska, 2006, Vol. 28, No. 4.
- [7] DOUTERELO I., HUSBAND S., BOXALL J.B., *The bacteriological composition of biomass recovered by flushing an operational drinking water distribution system*, Water Research, 2014, Vol. 54, 100–114.
- [8] DONLAN R.M., *Biofilms: Microbial Life on Surfaces*, Emerging Infectious Diseases, 2002, Vol. 8, No. 9.
- [9] JANG H.J., CHOI Y.J., RO H.M., KA J.O., *Effects of phosphate addition on biofilm bacterial communities and water quality in annular reactors equipped with stainless steel and ductile cast iron pipes*, J. Microbiol., Vol. 50, 17–28.
- [10] HUSBAND P.S., BOXALL J.B., *Asset deterioration and discolouration in water distribution systems*, Water Research, 2011, Vol. 45, 113–124.
- [11] YU J., KIM D., LEE T., *Microbial diversity in biofilms on water distribution pipes of different materials*, Water Science and Technology, 2010, Vol. 61, 163–171.
- [12] LI X., UPADHYAYA G., YUEN W., BROWN J., MORGENROTH E., RASKIN L., *Changes in the Structure and Function of Microbial Communities in Drinking Water Treatment Bioreactors upon Addition of Phosphorus*, Applied and Environmental Microbiology November, 2010, 7473–7481.
- [13] WINGENDER J., FLEMMING H.C., *Biofilms in drinking water and their role as reservoir for pathogens*, International Journal of Hygiene and Environmental Health, 2011, Vol. 214, 417–423.
- [14] AGUILERAA A., SOUZA-EGIPSYA V., SAN MARTIN-URIZ P., AMILS R., *Extracellular matrix assembly in extreme acidic eukaryotic biofilms and their possible implications in heavy metal adsorption*, Aquatic Toxicology, 2008, Vol. 88, 257–266.
- [15] MANUEL C., NUNES O., MELO L., *Unsteady state flow and stagnation in distribution systems affect the biological stability of drinking water*, Biofouling, 2010, Vol. 26, 129–139.
- [16] YING W., YANG F., BICK A., ORON G., HERZBERG M., *Extracellular Polymeric Substances (EPS) in a Hybrid Growth Membrane Bioreactor (HG - MBR)*, Viscoelastic and Adherence Characteristics, Environ. Sci. Technol., 2010, Vol. 44, 8636–8643.
- [17] TRUSZ-ZDYBEK A., DOBROWOLSKI D., SZYMCZYCHA-MADEJA A., *Rola nitkowatych bakterii żelazowych i manganowych oraz grzybów w formowaniu biofilmu w systemach dystrybucji*

- wody, [w:] *Interdyscyplinarne Zagadnienia w Inżynierii i Ochronie Środowiska*, pod red. T.M. TRACZEWSKIEJ i B. KAŹMIERCZAKA, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2014, 37–44.
- [18] BIEDROŃ I., TRUSZ-ZDYBEK A., TRACZEWSKA T., PIEKARSKA K., *Zastosowanie pomiaru impedancji do oceny rozwoju biofilmu w systemach wodociągowych*, Instal, 2013, No. 5, 2013, 37–42.
- [19] ŁEBKOWSKA M., PAJOR E., RUTKOWSKA-NAROŹNIAK A., KWIETNIEWSKI M., WĄSOWSKI J., KOWALSKI D., *Badania nad rozwojem mikroorganizmów w przewodach wodociągowych z żeliwa sferoidalnego z wykładziną cementową*, Ochrona Środowiska, 2011, Vol. 33, No 3.
- [20] ŁEBKOWSKA M., *Występowanie bakterii antybiotykoopornych w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi*, Ochrona Środowiska, 2009, Vol. 31, No. 2.
- [21] SIMOES M., SIMOES L.C., VIEIRA M.J., *A review of current and emergent biofilm control strategies*, LWT - Food Science and Technology, 2010, Vol. 43, 573–583.
- [22] FLEMMING H., *Biofouling in water systems – cases, causes and countermeasures*, Applied Microbiology and Biotechnology, 2002, Vol. 59, 629–640.
- [23] WINGENDER J., *Hygienically relevant microorganisms in biofilms of man-made water systems. Biofilm Perspectives*, Springer International Heidelberg, New York (Chapter 9).
- [24] GOMES I.B., SIMOES M., SIMOES L.C., *An overview on the reactors to study drinking water biofilms*, Water Research, 2014, Vol. 62, 63–87.
- [25] HALLAM N.B., WEST J.R., FORSTER C.F., SIMMS J., *The potential for biofilm growth in water distribution systems*, Water Research, 2001, Vol. 35, 4063–4071.
- [26] AHMAD S., ASHRAF M., SIDDIQUE M., MEHMOOD F., ARSHAD M., KHAN A.H., *Biofilm Formation and Drinking Water Quality in Relation to Escherichia coli at Commercial Poultry Farms*, Journal Of Agriculture & Social Sciences, 2008, 1813–2235.
- [27] ŚWIDERSKA-BRÓŹ M., *Czynniki współdecydujące o potencjale powstawania i rozwoju biofilmu w systemach dystrybucji wody*, Ochrona Środowiska, 2010, Vol. 32, No. 3.
- [28] NIQUETTE P., SERVAIS P., SAVOIR R., *Impacts of pipe materials on densities of fixed bacterial biomass in a drinking water distribution system*, Water Research, 2000, Vol. 34, 1952–1956.
- [29] RAMIREZ-CASTILLO F.Y., HARCEL J., MORENO-FLORES A.C., LOCRA-MURO A., GUERRERA A.L., AVELAR-GONZALES F.J., *Antimicrobial resistance: the role of aquatic environments*, International Journal of Current Research and Academic Review, 2014, Vol. 2, No. 7, 231–246.
- [30] DONLAN R.M., COSTERTON J.W., *Biofilms: Survival Mechanisms of Clinically Relevant Microorganisms*, Clin. Microbiol. Rev., 2002, Vol. 15, 167–193.

#### THE INFLUENCE OF HYDRAULIC REGIMES AND PIPES MATERIAL ON BIOFILM GROWTH IN DRINKING WATER DISTRIBUTION SYSTEM

Drinking water biofilm formation could be the source of pathogenic bacteria and main reason of discolouration of bulk water. Biofilm is able to grow on different pipe material, even on the plastic ones, thanks to microorganism capability of production extracellular polymeric substances, which improve their adhesion potential. Moreover, they are highly tolerant to changing hydraulic regimes. According to that, it is highly significant to explore their behavior under different coexisting conditions, such as: nutrients supply and toxic substances, in order to neutralize their affection on bulk water quality. This paper aims to analyze current studies, references and states of art referring to influence of hydraulic regimes and pipe materials on biofilm growth potential.

Joanna CHOJNIAK\*, Grażyna PŁAZA\*, Daniel WASILKOWSKI\*\*

## **SYNTEZA NANOCZĄSTEK SREBRA PRZY UŻYCIU PŁYNÓW POHODOWLANÝCH SZCZEPÓW *BACILLUS* PRODUKUJĄCYCH BIOSURFAKTANTY**

Nanotechnologia jest obecnie nowoczesnym, rozwijającym się działem nauki, pozwalającym na wytwarzanie struktur, które mają, co najmniej jeden wymiar wyrażany w nanometrach. Wymiary takich nanostruktur oscylują zwykle w przedziale pomiędzy 1 a 100 nm. Wykorzystanie specyficznych właściwości nanomateriałów poprzez osiągnięcie kontroli na poziomie atomowym i molekularnym stanowi główny cel nanotechnologii. Prowadzonych jest szereg badań mających opracować wydajność metod syntezy nanocząstek oraz ich szerokiego zastosowania. Nanocząstki mają specyficzne właściwości fizykochemiczne, charakterystyczne dla nano skali oraz różne cechy dodatkowe: zmiana całkowitej energii układu, stabilność termodynamiczna, przewodnictwo cieplne, magnetyczne i elektryczne oraz właściwości optyczne. Jedną z ważnych zalet nanocząstek jest ich wysoki stosunek powierzchni do objętości, jest tym większy im mniejsza jest średnica cząstek, dzięki czemu ich aktywność chemiczna wzrasta. Dobrze rozwinięta powierzchnia właściwa nanocząstek ma duży wpływ na właściwości adsorpcyjne, reaktywność materiałów oraz właściwości biologiczne. Obecnie podejmuje się szereg badań prowadzących do opracowania efektywnej syntezy nanocząstek metodami biologicznymi.

### 1. WSTĘP

Od niedawna przedmiotem wielu badań stały się nanocząstki metali (ang. metallic nanoparticles, Me-NPs). Najczęściej stosowanymi metodami syntezy nanocząstek metali są metody chemiczne oraz metody fizyczne, gdzie do otrzymania danego produktu używa się m.in.: mikrofałe, ultradźwięki, naświetlanie, mechaniczne rozdrabnianie, itp. Obydwie z tych metod mają wiele cech negatywnych, np. wykorzystuje się w nich toksyczne roz-

---

\* Instytut Ekologii Terenów Przemysłowych, Mikrobiologia Środowiskowa, Kossutha 6, 40-844 Katowice, chojniaj@ietu.katowice.pl.

\*\* Uniwersytet Śląski, Wydział Biologii i Ochrony Środowiska, Katedra Biochemii, ul. Jagiellońska 28, 40-032 Katowice.

puszczalniki, podczas procesów powstają niebezpieczne produkty pośrednie, procesy te są często wysokoenergochłonne [17, 23]. Alternatywą dla powyższych metod jest synteza biologiczna (biosynteza), w której wykorzystywana jest aktywność drobnoustrojów (bakterii, mikroskopowych grzybów strzępkowych, drożdży), ekstrakty roślinne, biopolimery oraz produkty metabolizmu wtórnego, np. biosurfaktanty [3- 6, 10, 11, 13, 14, 16, 25, 26, 28]. W przeglądowych pracach, Thakkar i wsp. (2010) oraz Narayanan i Sakthivel (2010) przedstawiają informacje na temat syntezy mikrobiologicznej nanocząstek różnych metali: srebra, złota, selenu, platyny, uranu, oraz stopów tych metali. Synteza nanocząstek metali w sposób mikrobiologiczny jest istotną częścią badań nanobiotechnologii łączącą zakres badań biotechnologii mikrobiologicznej z nanotechnologią. Wybrane mikroorganizmy są traktowane jako tzw. „nanofabryki” do syntezy nanocząstek metali.

Ostatnio pojawiły się prace dotyczące udziału biosurfaktantów w procesach biosyntezy nanocząstek metali [8, 12, 20, 21, 24]. Biosurfaktanty pochodzenia biologicznego wykazują wiele właściwości pozytywnych, umożliwiających ich szerokie zastosowanie. W odróżnieniu od surfaktantów syntetycznych, większość z nich szybko ulega degradacji, nie jest toksyczna oraz zachowuje aktywność w szerokim zakresie temperatury, kwasowości i zasolenia [1]. Biosurfaktanty są stosowane w wielu dziedzinach życia: przemysł spożywczy, kosmetyczny, farmaceutyczny, w technologiach remediacyjnych. Niektóre prace opisują badania dotyczące wykorzystania biosurfaktantów jako stabilizatorów i modyfikatorów w biosyntezie nanomateriałów. Singh i wsp. (2011) użyli surfaktynę produkowaną przez szczep *Bacillus amyloliquifaciens* KSU-109 w syntezie nanocząstek kadmu. Wyniki tych badań wykazały, że surfaktyna może być bardzo dobrym stabilizatorem nanocząstek Cd-NPs przez 6 miesięcy nie zmieniały swojej struktury. Reddy i wsp. (2009 a, b) opisali syntezę nanocząstek srebra i złota przy udziale komercyjnej surfaktyny jako stabilizatora. Natomiast, Kumar i Mamidyala (2011) opisali syntezę nanocząstek złota przy udziale szczepu *Pseudomonas auruginosa* BS- 161R, wytwarzającego ramnolipid. Kiran i wsp. (2010) użyli glikolipidowy biosurfaktant wydzielany przez *Brevibacterium casei* MSA 19, jako stabilizator do syntezy nanocząstek srebra.

Dotychczas nie ma dostępnych informacji na temat wpływu biosurfaktantów produkowanych przez bakterie z rodzaju *Bacillus* (surfaktyna, fengicyna i iturin) na przebieg procesu biosyntezy, właściwości fizyko-chemiczne i biologiczne nanocząstek srebra.

Niniejsza praca jest wstępnym krokiem biologicznej metody syntezy nanocząstek srebra, która jest bardziej przyjazna dla środowiska i tańsza. Nanocząstki srebra wykazują silne właściwości przeciwbakteryjne i przeciwgrzybowe, dlatego mogłyby być używane w środkach dezynfekcyjnych.

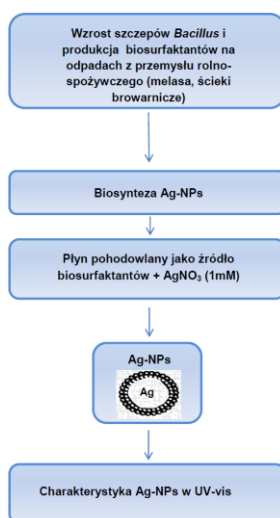
## 2. METODYKA BADAŃ

### 2.1. PROWADZENIE HODOWLI BAKTERYJNEJ

Do badań użyto 3 szczepów *Bacillus* (T-1, T'1, I'-1a) wyizolowanych z gleby zanieczyszczonej związkami ropopochodnymi [2]. Szczepy te były zidentyfikowane i scharakteryzowane we wcześniejszych badaniach [18]. Do hodowli tych szczepów użyto pożywek będących odpadami z przemysłu rolno-spożywczego, melasę i ścieki browarnicze (#4 i #6). Kontrolę stanowiły hodowle prowadzone na standardowej odżywczej pożywce mikrobiologicznej Luria-Bertani (LB). Bakterie hodowano przez 96 godz, w 30 °C, w warunkach wytrząsania. Po okresie inkubacji, hodowle odwirowano przez 10 minut przy 5000 rpm. Do syntezy nanocząstek srebra użyto płynu pochodzącego (supernatantu).

### 2.2. SYNTEZA NANOCZĄSTEK SREBRA

Do płynu pochodzącego dodano  $\text{AgNO}_3$  o stężeniu końcowym 1mM, a następnie mieszaninę inkubowano przez 48 godz w następujących temperaturach: 4°C, temperaturze pokojowej i 48 °C. Obecności powstawania nanocząstek srebra monitorowano spektrofotometrem UV-VIS w długości fali 300–700 nm, po 2, 24, i 48 godzinach inkubacji. Ogólny schemat syntezy nanocząstek srebra przedstawiono na rysunku 1.

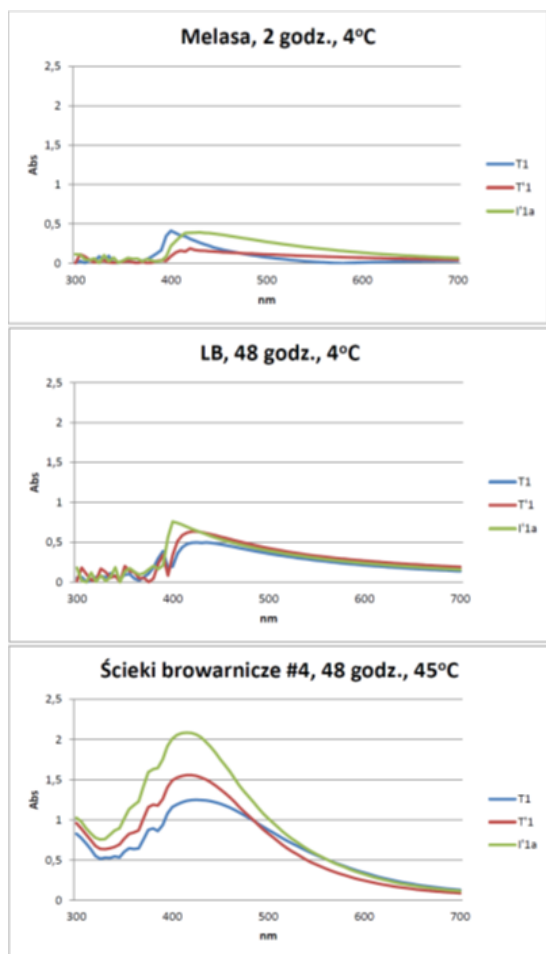


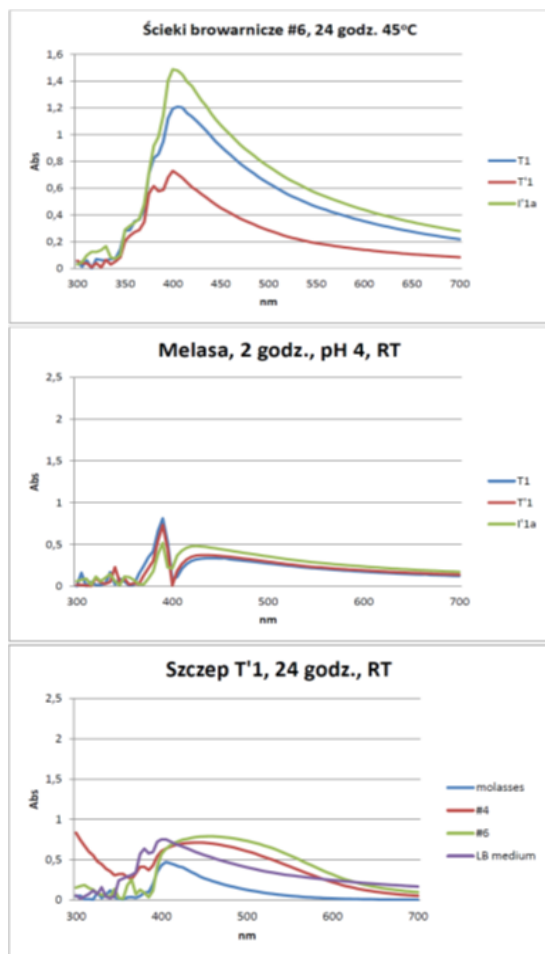
Rys. 1. Schemat syntezy nanocząstek srebra

### 3. WYNIKI

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, iż we wszystkich płynach pochodzących z szczepów *Bacillus* (T1, T<sup>1</sup>-1, I<sup>1</sup>-1a) stwierdzono obecność nanocząstek srebra. Podczas syntezy nanocząstek srebra obserwowano zmianę koloru mieszaniny reakcyjnej, co świadczyło o powstawaniu nanocząstek srebra.

Obecność nanocząstek srebra była monitorowana za pomocą spektrofotometru UV-VIS w przedziale długości fal 300–700 nm. Na rysunku 2 przedstawiono widma otrzymane w różnych warunkach inkubacji. W przypadku większości badanych próbek, zaobserwowano charakterystyczny pik w przedziale pomiędzy 380 a 450 nm, co świadczy o powstawaniu nanocząstek srebra.





Rys. 2. Absorbancja mierzona spektrofotometrycznie

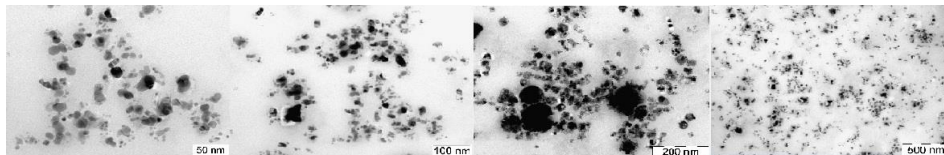
Synteza nanocząstek srebra zachodziła w każdej badanej temperaturze, jednakże najlepsze wyniki uzyskano w temperaturze pokojowej i w 45 °C.

Użyte w doświadczeniu płyny pochodowlane miały pH zbliżone do 8, co dawało środowisko zasadowe reakcji. Pomiary tworzenia nanocząstek srebra wykonano również w pH 4, obniżając pH wyjściowe do tej wartości. W zakwaszonym płynie pochodowlanym zaobserwowano również powstawanie nanocząstek srebra, ale otrzymane wyniki absorbancji były znacznie niższe niż przy pH zasadowym. Przeprowadzone badania pozwoliły ustalić optymalne warunki syntezy nanocząstek srebra w płynach pochodowlanych szczepów *Bacillus*. Stwierdzono, że najkorzystniejsze warunki reakcji syntezy Ag-NPs to: temperatura pokojowa reakcji i czas reakcji 48 godz. Badania również wykazały, że płyny pochodowlane pochodzące z hodowli szczepu *Bacillus*

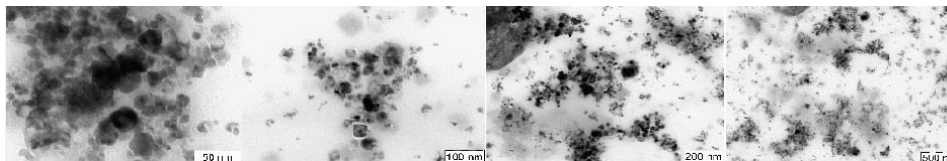
oznaczonego jako T<sup>'</sup>-1 (*B. subtilis*) są najbardziej aktywne w biosyntezie nanocząstek srebra. Badania są dalej kontynuowane w kierunku identyfikacji i charakterystyki biosurfaktantu produkowanego przez ww. szczep *Bacillus*.

W trakcie badań wykonano również analizę mikroskopową nanocząstek srebra przy użyciu transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM). Na rys. 3 przedstawiono obrazy powstałych nanocząstek srebra o różnych wymiarach.

A.



B.



Rys. 3. Obraz nanocząstek srebra z transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM).

A. ścieki browarnicze (# 4); B. ścieki browarnicze (# 6).

Zdjęcia wykonane przez prof. L. Kvitik i współpracowników

*Badania są realizowane w ramach projektu nr 2013/09/B/NZ9/01759 przyznane-  
go na podstawie decyzji nr 2013/09/B/NZ9/0175 przez Narodowe Centrum Nauki oraz  
w ramach projektów dwustronnej współpracy pomiędzy Polską i Republiką Czeską  
(nr projektów 9005/2014-2015 i 7AMB14 PL025). Specjalne podziękowania jest de-  
dykowane prof. L. Kvitik i współpracownikom z Regionalnego Centrum Zaawanso-  
wanych Technologii i Materiałów przy Uniwersytecie Palacký, Olomuniec, Czechy za  
wykonanie i udostępnienie mikroskopowych zdjęć nanocząstek srebra.*

#### LITERATURA

- [1] BANAT I.M., FRANZETTI A., GANDOLFI I., MARTINOTTI M.G., FRACCHIA L., SMYTH T.J., MARCHANT R., *Microbial biosurfactants production, applications and future potential*, 2010, Appl. Microbiol. Biotechnol., 87, 427–444.
- [2] BERRY C.J., STORY S., ALTMAN D.J., UPCHURCH R., WHITMAN W., SINGLETON D., PLAZA G., BRIGMON R.L., *Biological Treatment of Petroleum and Radiological Contaminated Soil.*, 2006, In: Clayton C & Lindner A editors. Innovative Approaches for the Remediation of Sub-surface-Contaminated Hazardous Waste Sites: Bridging Flask and Field Scales. Oxford University Press. Pp. 87–104.
- [3] BHATTACHARYA D., GUPTA R.K., *Nanotechnology and potential of microorganisms*, 2005, Crit. Rev. Biotechnol. 25, 199–204.



- [4] BOZANIC D.K., DIMITRIJEVIC- BRANKOVIC S., BIBIC N., LUYT A.S., DJOKOVIC V., Silver nanoparticles encapsulated in glycogen biopolymer, 2011, Morphology, optical and antimicrobial properties. Carbohydr. Polymers, 83, 883–890.
- [5] CHANDRAN P.S., CHAUDHARY M., PASRICHA R., AHMAD A., SASTRY M., *Synthesis of nanotriangles and silver nanoparticles using Aloe vera plant extract*, 2006, Biotechnol. Prog. 22, 277–283.
- [6] GERICKE M., PINCHES A., *Biological synthesis of metal nanoparticles*, 2006, Hydrometallurgy, 83, 132–140.
- [7] JACQUES P., *Surfactin and other lipopeptides from Bacillus spp.*, 2011, W: Biosurfactants. From Genes to Applications, Soberon-Chavez G. (Ed.). Springer Heidelberg, pp.57–91.
- [8] KIRAN G.S, SABU A., SELVIN J., *Synthesis of silver nanoparticles by glicoloid biosurfactant produced from marine Brevibacterium casei MSA 19*, 2010, J. Biotechnol. 148, 221–225.
- [9] KRISHNARAJ C., RAMACHANDRAN R., MOHAN K., KALAICHELVAN P.T., *Optimization for rapie synthesis of silver nanoparticles and its effect on phytopathogenic fungi*, 2012, Spectrochimica Acta A, 93, 95–99.
- [10] KUMAR G.V., GOKAVARAPU D.S., RAJESWARI A., DHAS S.T., KARTHICK V., KAPADIA Z., SHRESTHO T., BARATHY A.I., ROY A., SINNA S., *Facile green synthesis of gold nanoparticles using leaf extract of antidiabetic potent Cassia auriculata*, 2011, Colloids Surfaces B. Biointerface. 87. 159–163.
- [11] KUMAR G.G., MAMIDYALA S.K., *Extracellular synthesis of silver nanoparticles using culture supernatant of Pseudomonas aeruginosa*, 2011, Coll.Sur.B: Bioint. 84, 462–466.
- [12] KVITEK L., PANACEK A., SOUKUPOVA J., KOLAR M., VECEROVA R., PRUCEK R., HOLECOVA M., ZBORIL R., *Effect of surfactants and polymers on stability and antibacterial activity of silver nanoparticles (NPs)*, 2008, J. Phys. Chem. C 112, 5825–5834.
- [13] LEUNG T., WONG CH.K., XIE Y., *Green synthesis of silver nanoparticles using biopolymers, carboxymethylated-curdlan and fucoidan*, 2010, Mat. Chem.Physics, 121, 402–405.
- [14] MITTAL A.K., CHISTI Y., BANERJEE U.C., *Synthesis of metallic nanoparticles using plant extracts*, 2013, Biotechnol. Adv. 31, 346–356.
- [15] MUBARAKIALI D., ARUNKUMAR J., NAG K.H., SHEIKSYEDLSHACK K.A., BALDEV E., PANDIARAJ D., THAJUDDIN N., *Gold nanoparticles from Pro and eukaryotic photosynthetic microorganisms-Comparative studies on synthesis and its application on biolabelling*, 2013, Coll. Sur. B: Biointerfaces 103, 166–173.
- [16] NARAYANAN K.B., SAKTHIVEL N., *Biological synthesis of metal nanoparticles by microbes*, 2010, Add.Coll.Int.Sc. 156, 1–13.
- [17] PATEL K., KAPOOR S., DAVE D.P., UKHERJEE T., *Synthesis of Pt, Pd, Pt/Ag, and Pd/Ag nanoparticles by microwave-polyol method*, 2007, J. Chem. Sci. 117, 311–316.
- [18] PŁAZA G.A., PACWA-PLÓCINICZAK M., PIOTROWSKA-SEGET Z., BRIGMON R., KRÓL E., *Characterization of Bacillus strains producing biosurfactants*, 2015, In: Environmental Sustainability, Role of Green Technologies, Thangavel P. & Sridevi G. (eds), Springer Science+Business Media, pp. 173–183.
- [19] RAI M., YADAV A., GADE A., *Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials*, 2009, Biotechnol. Adv. 27, 76–83.
- [20] REDDY A.S., CHEN C.Y., BAKER S.C., CHEN C.C., JEAN J.C., FAN C.W., CHEN H.R., WANG J.C., *Synthesis of silver nanoparticles using surfactin: A biosurfactant as stabilizing agent*, 2009a, Mat. Letters 63, 1227–1230.
- [21] REDDY A.S., CHEN C.Y., CHEN C.C., JEAN J.S., FAN C.W., CHEN H.R., WANG J.C., NIMJE V.R., *Synthesis of gold nanoparticles via an environmentally benign route using a biosurfactant*, 2009b, J.Nanosc.Nanotech. 9, 6693–6699.

- [22] SEN R., Surfcatin: Biosynthesis, genetics and potential applications, 2010, W: Biosurfactants. Sen R. (Ed).Springer Science+Business Media, LLC, 314–323.
- [23] SILEIKAITE A., PROSYCEVAS I., PUIISO J., JURAITIS A., GUOBIENE A., *Analysis of silver nanoparticles produced by chemical reduction of silver salt solution*, 2006, Mater Sci. 12, 287–291.
- [24] SINGH B.R., DWIVEDI S., AL-KHEDHAIRY A.A., MUSARRAT J., *Synthesis of stable cadmium sulfide nanoparticles using surfactin produced by Bacillus amyloliquifaciens strain KSU-109*, 2011, Coll.Surf.B: Bioint. 85, 207–213.
- [25] SOMG Y.J., JANG K-H., KIM S.B., *Biological synthesis of gold nanoparticles using Magnolia kobus and Diopyros kaki leaf extracts*, 2009, Progress Biochemistry. 44, 1133–1138.
- [26] TAMULY C., HAZARIKA M., BORAH S.Ch., DAS M. R., BORUCH M.P., *In situ biosynthesis of Ag, Au and bimetallic nanoparticles using Piper pedicellatum C.DC: Green chemistry approach*, 2013, Coll. Sur.B: Biointerfaces 102, 627–634.
- [27] THAKKAR K., N., MHATRE S.S., PARIKH R.Y., *Biological synthesis of metallic nanoparticles*, 2010, Nanomedicine: nanotechnol.Biol.Med. 6, 257–262.
- [28] ZHANG X., YAN S., TYAGI R.D., SURAMPALLI R.Y., *Synthesis of nanoparticles by microorganisms and their application in enhancing microbiological reaction rates*, 2011, Chemosphere 82, 489–494.

#### SYNTHESIS OF SILVER NANOPARTICLES WITH *BACILLUS* IN POST-CULTURE LIQUIDS STRAINS PRODUCING BIOSURFACTANTS

The application of nanoscale materials and structures, ranging from 1 to 100 nm is an emerging area of nanoscience and nanotechnology. Nanomaterials provide solutions to technological and environmental challenges in diverse fields such as energy, medicine, electronics, cosmetics, coatings, packaging, and biotechnology. The research and development of nanotechnology is incomparable with other fields of science. Nanoparticles have been synthesized using various physical and chemical processes. These processes have often required expensive and complex steps, and toxic reagents. Biological methods of nanoparticles synthesis belong to new green generation processes, which are ecofriendly and alternative to chemical and physical methods. Nanobiotechnology has emerged as a result of integration between microbial biotechnology and nanotechnology. It is well known that microorganisms are used in remediation of toxic metals through reduction of metal ions, but the interest in nanoparticle synthesis using microbes has emerged quite recently. It has been reported that nanoparticles can be synthesized by biological sources such as plants, extract plants, fungi, algae, cyanobacteria, bacteria and biomolecules.

Dominika DĄBROWSKA, Marek SOŁTYSIAK\*

## **WYKORZYSTANIE METOD STATYSTYCZNYCH DO OCENY ZMIAN JAKOŚCI WÓD PODZIEMNYCH**

Zespół składowisk odpadów w Strzemieszycach (Dąbrowa Górnicza) obejmuje składowiska Huty Katowice, dwa składowiska odpadów komunalnych, składowisko odpadów koksowniczych oraz spalarnię odpadów. Składowiska te posiadają sieć monitoringową obejmującą czwartorzędowe i triasowe piętro wodonośne składającą się odpowiednio z 8 i 23 piezometrów. Niniejszy artykuł prezentuje zastosowanie metod statystycznych w wyznaczaniu trendów zmian jakości wód podziemnych w rejonie opisywanych składowisk na podstawie danych monitoringowych z lat 1991-2012.

### **1. WSTĘP**

Składowiska odpadów stanowią potencjalne ogniska zanieczyszczeń wód podziemnych. Istotne jest prowadzenie rzetelnego monitoringu wód podziemnych w rejonie takich obiektów. Wiarygodne i reprezentatywne wyniki badań monitoringowych pozwalają wyznaczyć trendy zmian jakości wód, a tym samym określić negatywne oddziaływanie ognisk zanieczyszczeń bądź ocenić wpływ innych czynników, które pogarszają stan wód.

Do oceny zmian jakości wód podziemnych w rejonie zespołu składowisk odpadów w Strzemieszycach zastosowano statystyczną metodę wyznaczania trendów liniowych. Uzyskane wyniki pozwoliły na korelację zmian stężenia chlorków w wodach podziemnych z działalnością składowiska.

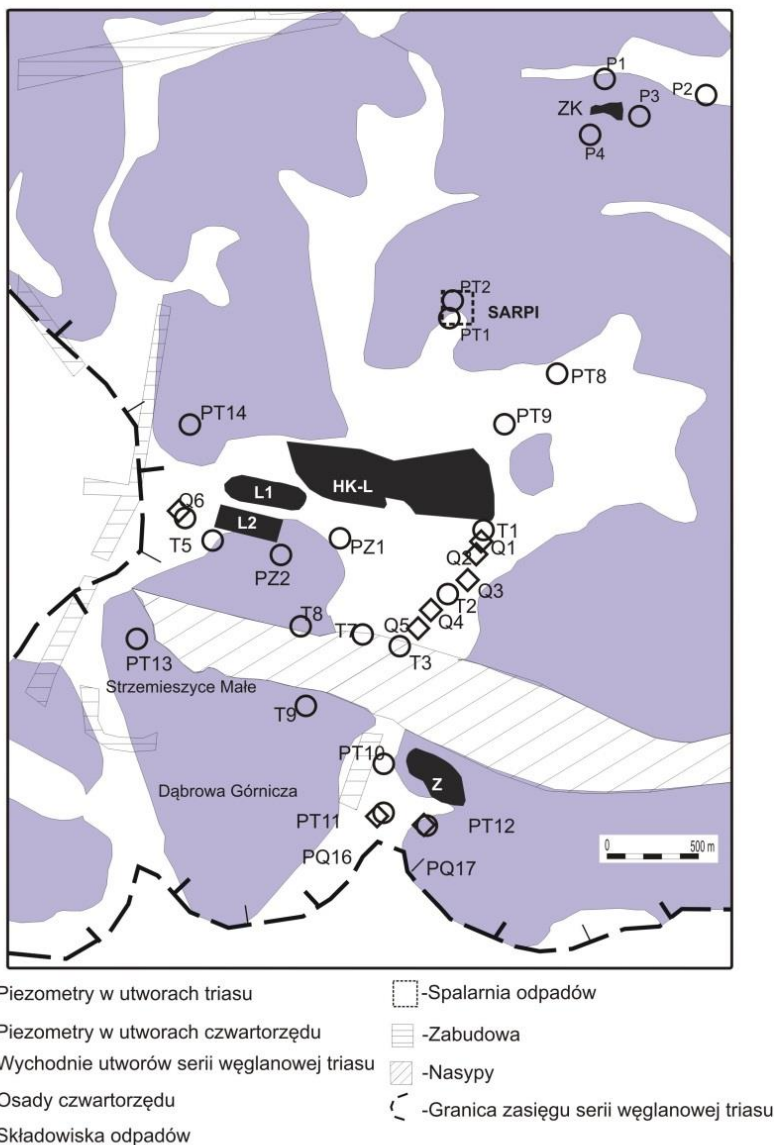
### **2. OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA SKŁADOWISK**

W skład badanego zespołu składowisk odpadów w Strzemieszycach (Dąbrowa Górnicza) wchodzi: składowiska odpadów Huty Katowice – Lipówka i nieczynne składowisko

---

\* Uniwersytet Śląski, Wydział Nauk o Ziemi, ul. Będzińska 60, 41-200 Sosnowiec.

Zakawie, składowiska odpadów komunalnych Lipówka I oraz Lipówka II, składowisko Koksowni Przyjaźń i spalarnia odpadów SARPI - dawniej LOBBE (rys. 1).



Rys. 1. Lokalizacja obszaru badań na tle budowy geologicznej (HK-L – składowisko Huty Katowice Lipówka, L1 – Lipówka I, L2 – Lipówka II, Z – składowisko Zakawie, ZK – Zakłady Koksownicze)

Pierwsze ze składowisk powstały w roku 1985 (Lipówka oraz spalarnia). Na składowisku Lipówka deponowano odpady z Huty Katowice. Ze względu na brak uszczelnień podłoża, składowisko zostało zamknięte.

W roku 1987 uruchomiono produkcję mieszanek węglowych w Koksowni Przyjaźń. Wtedy też otwarto składowisko odpadów z tego obiektu.

W sąsiedztwie składowiska Lipówka, w roku 1992, powstało składowisko odpadów komunalnych Lipówka I. Składowisko to wyposażone jest w system drenażu wód gruntowych i asfaltobetonowe uszczelnienie podłoża [10]. W roku 2005 zostało otwarte kolejne składowisko odpadów komunalnych – Lipówka II pokryte od spodu folią PEHD i bentonitą.

Spalarnia odpadów LOBBE została przekształcona w roku 1994 w spółkę SARPI unieszkodliwiająca ponad 800 kategorii odpadów. W roku 2005 spółka stała się częścią francuskiego koncernu Veolia Environment.

### 3. BUDOWA GEOLOGICZNA I WARUNKI HYDROGEOLOGICZNE

Zespół składowisk położony jest w północno-wschodniej części Górnośląskiego Zagłębia Węglowego, w obrębie zachodniego fragmentu triasowej niecki błędowskiej, należącej do monokliny śląsko-krakowskiej [9]. Profil geologiczny stanowią utwory permu, triasu i czwartorzędu.

Trias reprezentowany jest przez utwory niższego i środkowego pstręgo piaskowca, utwory retu i lokalnie wapienia muszlowego. Pstry piaskowiec wykształcony jest w postaci zlepieńców, piasków, piaskowców, mułowców i ilowców. Ret na tym obszarze ma charakter dwudzielny: od spągu występują margle dolomityczne, dolomity margliste i wapień margliste. Górną część profilu stanowią dolomity i wapień o wyraźnym uławiceniu [1]. Wapień muszlowy tworzą utwory węglanowe wchodzące w skład warstw gogolińskich, dolomitów kruszczoonych i dolomitów diploporowych.

Osady czwartorzędu występują jedynie w obniżeniach terenu, zalegając na utworach węglanowych triasu lub na ilastych utworach pstręgo piaskowca. Utwory te stanowią pyły, gliny i piaski.

W rejonie opisywanego zespołu składowisk występują: piętro wodonośne czwartorzędu i triasu. Nieizolowane od powierzchni czwartorzędowe piętro wodonośne ma charakter nieciągły. Poziom wodonośny występuje w obrębie osadów fluwiogłacjalnych. Zasoby piętra czwartorzędowego są niewielkie. Miąższość utworów zawadzionych nie przekracza 6 m. Generalny przepływ wód podziemnych piętra czwartorzędowego odbywa się w kierunku południowym lub południowo-zachodnim, a podstawą zasilania jest infiltracja wód opadowych.

Triasowe piętro wodonośne tworzone jest przez poziomy wodonośny wapienia muszlowego, retu i pstręgo piaskowca. Pierwsze dwa poziomy tworzą kompleks wodonośny

serii węglanowej triasu [6]. Piętro to związane jest z dolomitami i wapieniami. Utwory te stanowią szczelinowo-krasowo-porowy typ ośrodka skalnego [4].

Pod względem regionalizacji hydrogeologicznych, opisywany obszar położony jest w obrębie Głównego Zbiornika Wód Podziemnych nr 454 Olkusz-Zawiercie [5]. Z uwagi na duże zagrożenie wód podziemnych na tym obszarze [7], opisywany zespół składowisk stanowi rzeczywiste ognisko zanieczyszczeń.

#### 4. SIEĆ MONITORINGU JAKOŚCI WÓD PODZIEMNYCH

Monitoring wód podziemnych na opisywanym obszarze jest realizowany od roku 1988. W roku 1988 oraz 1991 odwiercono 14 piezometrów monitorujących składowisko odpadów przemysłowych Huty Katowice. Dwa lata później powstały kolejne cztery piezometry (PQ16, PQ17, PT11 oraz PT12). W roku 1994 utworzono piezometry PT8, PT9 i P10, a w 1997 piezometry PT13 i PT14.

Wg stanu na rok 2002 składowisko Lipówka I nie posiadało własnej sieci obserwacyjnej, a trzy piezometry stanowiące sieć obserwacyjną składowiska Lipówka II odwiercono w latach 1999-2002 (piezometry PZ1, PZ2, PZ3).

W latach 1998-2004 odwiercono sieć monitoringową wokół Koksowni Przyjaźń składającą się z 4 piezometrów (P1, P2, P3, P4). Do roku 2002 sieć obserwacyjna spalarni SARPI była złożona z dwóch punktów – PT1 i PT2 (rys. 1).

#### 5. METODYKA

Wahania występujące w szeregach czasowych można oceniać za pomocą wskaźników indywidualnych lub zespołowych. Pojedyncze wskaźniki nie pozwalają jednak na ogólną ocenę opisywanego zjawiska w czasie, ale zastosowanie tylu wskaźników, ile okresów czasu w szeregu, pozwala na otrzymanie informacji o rozwoju badanego zjawiska.

Wyznaczanie trendów zmian zjawiska można wykonać za pomocą dwóch grup metod statystycznych – metod mechanicznych i analitycznych. W zakresie metod mechanicznych wyróżnia się metodę opartą na średniej ruchomej oraz metodę opartą na średniej podokresów. W zakresie metod analitycznych najpopularniejsza jest metoda najmniejszych kwadratów [3].

Zastosowanie średnich ruchomych w ocenie zmian jakości wód podziemnych jest łatwą w obliczeniach metodą pozwalającą na wyeliminowanie przypadkowych wahań, wygładzenie i określenie ogólnego trendu [2]. Bardziej skomplikowaną w obliczeniach jest metoda najmniejszych kwadratów. Metoda ta może być stosowana w różnych przypadkach w zależności od charakteru szeregu czasowego. Tendencję rozwojową można wy-

znaczać za pomocą prostej funkcji linowej, funkcji wykładniczej, funkcji parabolicznej lub funkcji hiperbolicznej. Każda z wymienionych funkcji przydatna jest w innym przypadku.

Na podstawie danych monitoringowych wyznaczono zmiany zawartości chlorków w wodach podziemnych piezometru PT1. W tym celu wykorzystano metodę najmniejszych kwadratów dla funkcji liniowej. Zmienność zawartości chlorków w wodach tego piezometru kształtuje się niemal arytmetycznie, co pozwala na dokonanie obliczeń uproszczonych.

Na początku wyznaczono zmienne zależne (poszczególne wartości oznaczeń chlorków ( $y_i$ )) i zmienne niezależne (daty opróbowania – okresy ( $t_i$ )). Równanie prostej opisującej związek pomiędzy tymi zmiennymi, ma następującą postać:

$$\hat{y}_t = at + b \quad (1)$$

gdzie:

$a$  – punkt przecięcia prostej z osią OY, oznacza okresowe tempo wzrostu ( $a > 0$ ) lub ubytku ( $a < 0$ ) wielkości badanego zjawiska,

$b$  – oznacza stan zjawiska w okresie wyjściowym (dla  $t = 0$ ).

Tak wyznaczona prosta powinna spełniać warunek minimum, tzn. suma kwadratów odchyłeń empirycznych wartości oznaczeń chlorków od wartości teoretycznych powinna stanowić minimum.

Wartości parametrów  $a$  oraz  $b$  zostały obliczone zgodnie z metodyką określania regresji prostoliniowej przy pomocy metody uproszczonej. Metoda ta określa poszczególne parametry przy założeniu, że okresy opróbowania zapisane są w formie odchylenia od średniej ( $T_i = t_i - \bar{t}$ ). Tak zapisane poszczególne okresy pomiarów pozwalają na zastosowanie następujących wzorów:

$$a = \frac{\sum_{i=1}^n y_i}{N} \quad (2)$$

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n T_i y_i}{\sum_{i=1}^n T_i^2} \quad (3)$$

gdzie:

$N$  – liczba okresów badań

## 6. WYNIKI

Powyższa metoda została wykorzystana w ocenie zmian jakości wód podziemnych w piezometrze PT1 ujmującym triasowe piętro wodonośne. Pod uwagę wzięto wyniki oznaczeń chlorków z lat 1991-2012. W każdym roku zawartość chlorków była oznaczana dwukrotnie. Wyjątek stanowi rok 2001, z którego wartości oznaczeń były mało wiarygodne i nie zostały uwzględnione w obliczeniach. Dane niezbędne do wyznaczenia trendu zmian zawartości chlorków przedstawia tabela 1.

Tabela 1. Zawartość chlorków w wodach podziemnych w piezometrze PT1 w latach 1991-2012

Rok	$t_i$	Zawartość Cl <sup>-</sup> [mg/dm <sup>3</sup> ]	$T_i$	$T_i^2$	$T_i y_i$	$\hat{y}_i$
1991	1	10,20	-20,5	420,25	-209,1	2,882481
1991	2	11,40	-19,5	380,25	-222,3	4,767214
1992	3	12,90	-18,5	342,25	-238,65	6,651948
1992	4	20,90	-17,5	306,25	-365,75	8,536682
1993	5	32,00	-16,5	272,25	-528	10,42142
1993	6	23,00	-15,5	240,25	-356,5	12,30615
1994	7	13,90	-14,5	210,25	-201,55	14,19088
1994	8	22,00	-13,5	182,25	-297	16,07562
1995	9	11,90	-12,5	156,25	-148,75	17,96035
1995	10	9,00	-11,5	132,25	-103,5	19,84508
1996	11	11,30	-10,5	110,25	-118,65	21,72982
1996	12	12,00	-9,5	90,25	-114	23,61455
1997	13	22,00	-8,5	72,25	-187	25,49929
1997	14	22,00	-7,5	56,25	-165	27,38402
1998	15	24,50	-6,5	42,2	-159,25	29,26875
1998	16	24,50	-5,5	30,5	-134,75	31,15349
1999	17	27,00	-4,5	20,25	-121,5	33,03822
1999	18	27,00	-3,5	12,25	-94,5	34,92296
2000	19	24,00	-2,5	6,25	-60	36,80769
2000	20	24,00	-1,5	2,25	-36	38,69242
2002	21	43,66	-0,5	0,25	-21,83	40,57716
2002	22	43,66	0,5	0,25	21,83	42,46189
2003	23	45,00	1,5	2,25	67,5	44,34662
2003	24	45,00	2,5	6,25	112,5	46,23136
2004	25	49,00	3,5	12,25	171,5	48,11609



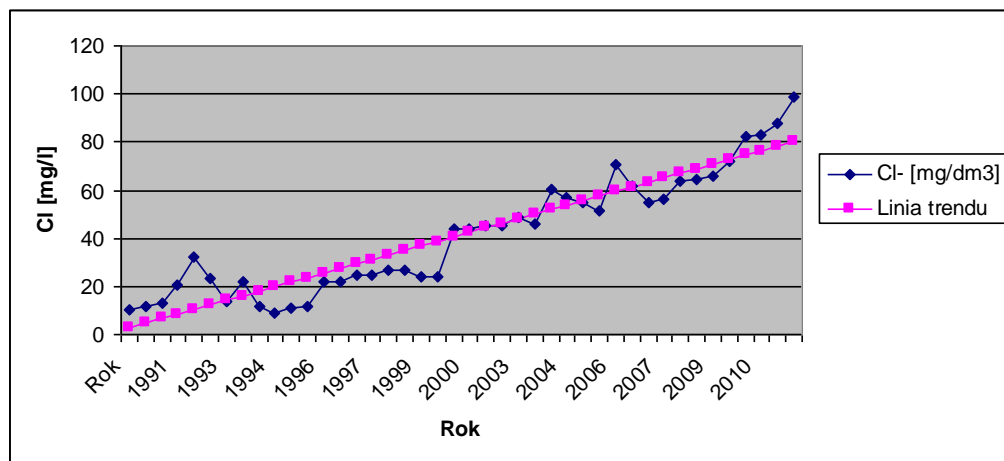
2004	26	46,00	4,5	20,25	207	50,00083
2005	27	60,50	5,5	30,25	332,75	51,88556
2005	28	57,00	6,5	42,25	370,5	53,77029
2006	29	55,00	7,5	56,25	412,5	55,65503
2006	30	51,50	8,5	72,25	437,75	57,53976
2007	31	70,50	9,5	90,25	669,75	59,4245
2007	32	62,00	10,5	110,25	651	61,30923
2008	33	55,00	11,5	132,25	632,5	63,19396
2008	34	56,00	12,5	156,25	700	65,0787
2009	35	64,00	13,5	182,25	864	66,96343
2009	36	64,50	14,5	210,25	935,25	68,84816
2010	37	66,00	15,5	240,25	1023	70,7329
2010	38	72,00	16,5	272,25	1188	72,61763
2011	39	82,00	17,5	306,25	1435	74,50237
2011	40	83,00	18,5	342,25	1535,5	76,3871
2012	41	88,00	19,5	380,25	1716	78,27183
2012	42	99,00	20,5	420,25	2029,5	80,15657
Suma		1743,82		6170,50	11629,75	

Równanie linii trendu opisującego zawartość chlorków w wodach podziemnych tego piezometru ma postać:

$$\hat{y}_t = 0,99 + 1,88t \quad (4)$$

Na podstawie obliczeń trendu zmian jakości wód podziemnych w piezometrze PT1 wykonano wykres obrazujący dopasowanie linii trendu do rzeczywistych wyników oznaczeń chemicznych (rys. 2).

Określony w ten sposób trend zawartości chlorków w wodach podziemnych obrazuje spełniające warunek minimum dopasowanie liniowe krzywej do uzyskanych wyników. Obliczenia wskazują na ogólny rosnący trend zawartości chlorków w wodach podziemnych tego piezometru. Niewielkie wahania stężeń w pomiarach sąsiadujących są pomijane przy użyciu tej metody statystycznej.



Rys. 2. Trend zmian zawartości chlorków w wodach podziemnych piezometru T1

Analizując jednak zmiany stężenia chlorków w całym okresie badawczym, w przypadku opisywanego piezometru, w latach 1992-1994 obserwowano okresowy wzrost stężenia chlorków w wodach tego piętra, następnie w latach 1995-1996 spadek do poziomu z początku lat 90-tych. Widoczny jest również trend wzrostowy do ok. 25 mg Cl/dm<sup>3</sup> (z kulminacją w 1993). W latach 2001/2002 uwidocznił się wyraźny trend wzrostowy do około 45 mg/dm<sup>3</sup>. Od roku 2008 odnotowano stały wzrost zawartości chlorków.

Zmienność stężeń Cl należy wiązać z działalnością składowiska – deponowaniem nowych odpadów oraz wymywaniem z nich substancji, w tym chlorków. Przykładowo, w badaniach lizymetrycznych z 1,2 m<sup>3</sup> odpadów uzyskiwano odcieki o stężeniu Cl wynoszącym 2,2 g/dm<sup>3</sup> [8]. Ulegają one szybkiemu wymywaniu, zaś intensywność procesu wymywania związana jest z opadami, jak i ilością deponowanego materiału. Przejście frontu chlorków w latach 1998-2004 przez utwory czwartorzędowe może być związane z rozpoczęciem w roku 1998 reeksploracji odpadów hutniczych zdeponowanych na składowisku.

## 7. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Wyznaczanie trendów w ocenie zmian jakości wód podziemnych jest bardzo przydatne w celu określenia zmian parametrów fizykochemicznych w czasie. Zastosowanie metod analitycznych pozwala na wyznaczenie trendu w przypadku różnych szeregów czasowych.

Ocena stanu chemicznego wód podziemnych metodami matematycznymi powinna uwzględniać jednak budowę geologiczną i warunki hydrogeologiczne badanej jednostki. Metody statystyczne przy ocenie zmian jakości wód podziemnych stanowią cenne narzędzie w pracy hydrogeologa pod warunkiem, że uwzględni się czynniki zewnętrzne mogące zaburzać trend zmian składu chemicznego, jak np. powstawanie nowych ognisk zanieczyszczeń, wahania wielkości infiltracji, zmiany stosunków wodnych, rekultywacja.

W przypadku wód z piezometru PT1 uwidocznił się wpływ składowiska odpadów hutniczych Lipówka – wykazały to podwyższone w stosunku do wartości tła stężenia m.in. chlorków. W latach 1992-2004 w wodach ujmowanych piezometrem PT1 zaobserwowano podwyższanie się stężeń chlorków. Zmiany składu chemicznego wód podziemnych należy wiązać z działalnością składowiska – deponowaniem nowych odpadów oraz wymywaniem z nich substancji przenikających wraz z przesączającą się wodą do strefy saturacji.

Metody analityczne, w tym wyznaczanie trendu za pomocą prostej funkcji liniowej, pozwalają na uogólnienie wyników badań i ewentualne odrzucenie mało wiarygodnych wyników oznaczeń chemicznych.

#### LITERATURA

- [1] ALEKSANDROWICZ S., ALEKSANDROWICZ Z., *Utwory triasowe w okolicach Strzemieszyc i Sławkowa*, [w:] Materiały do geologii obszaru śląsko-krakowskiego T. V., Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa, 1960, 95–171.
- [2] DĄBROWSKA D., SOŁTYSIAK M., *Mathematical assessing of the groundwater quality: a case study from Lipówka landfill*, Acta Geographica Silesiana, 2014, No. 17, 11–15.
- [3] KRZYSZTOFIAK M., URBANEK D., *Metody statystyczne*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1978, 361–380.
- [4] RÓŻKOWSKI A., *Szczelinowo-krasowe zbiorniki wód podziemnych Monokliny Śląsko- Krakowskiej i problemy ich ochrony*, Wydawnictwo SGGW-AR, Warszawa 1990.
- [5] RÓŻKOWSKI A., *Historia badań i stan rozpoznania hydrogeologicznego Górnosląskiego Zagłębia Węglowego i obszarów przyległych*, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice 2008, 87–95.
- [6] RÓŻKOWSKI A., RUDZIŃSKA T., SIEMIŃSKI A., *Mapa warunków występowania, użytkowania, zagrożenia i ochrony zwykłych wód podziemnych GZW i jego obrzeżenia*, 1: 100 000, Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa 1997.
- [7] RÓŻKOWSKI A., SIEMIŃSKI A., *Mapa ognisk zanieczyszczeń wód podziemnych GZW i jego obrzeżenia*, 1: 100 000, Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa 1995.
- [8] SOŁTYSIAK M., *Skład chemiczny i jakość wód podziemnych w rejonie składowisk odpadów Huty Katowice w świetle wyników badań monitoringowych*, Praca doktorska, archiwum WnoZ UŚ, Sosnowiec 2007.
- [9] STUPNICKA E., *Geologia regionalna Polski*, Wydawnictwo Uniwersytetu Warszawskiego, Warszawa 2007, 111–117.
- [10] <http://www.dabrowa.alba.com.pl>.

**DETERMINING TRENDS OF GROUNDWATER QUALITY: A CASE STUDY FROM THE SYSTEM OF LANDFILLS IN STRZEMIESZYCE**

The system of landfills in Strzemieszyce (Dąbrowa Górnicza) consists of two landfills, the iron landfill, the landfill of the coking plant and the waste incineration plant. These landfills have got a groundwater monitoring network of Quaternary and Triassic aquifers.

This paper presents the use of statistical methods in determining trends of groundwater quality in the region of described landfills based on monitoring data from the years 1991 to 2012.

Maciej DOBRZAŃSKI, Andrzej JODŁOWSKI\*

## **WPLYW TEMPERATURY NA OCZYSZCZANIE SZARYCH ŚCIEKÓW W ŚWIETLE MODELU HYDRAULICZNEGO**

Przeprowadzone badania miały na celu określenie wpływu temperatury nadawy na oczyszczanie szarych ścieków w procesie ultrafiltracji. Do opisu przebiegu procesu oczyszczania wykorzystano model hydrauliczny, opierający się na oporze membrany i oporach wynikających z blokowania przegrody filtracyjnej. Badania zrealizowano wykorzystując sporządzone szare ścieki imitujące ścieki z prania, które były oczyszczane na membranach ultrafiltracyjnych o mikronażu 10, 100 i 1000 kDa.

Stwierdzono, silny wpływ temperatury nadawy na skuteczność oczyszczania szarych ścieków oraz na wielkość strumienia przepływu przez membranę. Przy wyższej temperaturze nadawy stwierdzono niższą skuteczność oczyszczania i wyższy strumień permeatu niż przy niższej temperaturze. Ponadto zastosowany model hydrauliczny pozwala zaobserwować zmianę oporów membrany pod wpływem różny temperatur.

### 1. WSTĘP

Odzysk wody z szarych ścieków jest coraz częściej stosowany jako rozwiązanie proekologiczne w budownictwie. Z uwagi na to prowadzone są badania dotyczące oczyszczania szarych ścieków różnymi metodami, z uwzględnieniem szeregu zmiennych parametrów. Jednym z nich jest temperatura ścieków. Ścieki bytowe charakteryzują się zróżnicowaną temperaturą z uwagi na mieszanie się wody ciepłej i zimnej używanej w przyborach sanitarnych. Może się ona zmieniać w zakresie od 15 °C do 80 °C [1]. Z przeprowadzonych badań w gospodarstwie domowym [3], w którym zastosowano zbiornik magazynujący szare ścieki, wynika że temperatura wahała się w granicach 20–50 °C. Tak duża rozpiętość może powodować różnice w efektywności oczyszczania szarych ścieków, a także wpływać negatywnie na elementy układu oczyszczającego. Odpowiednie oczyszczenie ścieków powstających podczas korzy-

---

\* Politechnika Łódzka, Instytut Inżynierii Środowiska i Instalacji Budowlanych, al. Politechniki 6, maciej.dobrzanski@p.lodz.pl.

stania z prysznica, umywalki i pralki stwarza możliwość odzysku wody i jej powtórnego wykorzystania, a tym samym zmniejszenia zapotrzebowania na wodę wodociągową [5]. Jak podają Ghisi i Ferreira [2] możliwe jest osiągnięcie oszczędności na poziomie 30 do 35% całkowitego zużycia wody. Jednakże, aby uzyskać tak wysoką skuteczność należy odpowiednio oczyścić szare ścieki.

W dostępnej literaturze brak jest opracowań dotyczących analizy wpływu temperatury nadawy na proces oczyszczania szarych ścieków. Badacze koncentrują się przeważnie nad określeniem zużycia wody i częstotliwości wykorzystywania z poszczególnych przyborów sanitarnych w obiektach budowlanych oraz nad ogólną skutecznością oczyszczania szarych ścieków.

W pracy przedstawiono wyniki badań nad wpływem temperatury nadawy na efektywność oczyszczania szarych ścieków oraz na wielkość strumienia permeatu. Celem pracy było określenie kinetyki oporu odwracalnego w zależności od temperatury w świetle modelu hydraulicznego podczas ultrafiltracji [3].

## 2. METODYKA BADAŃ

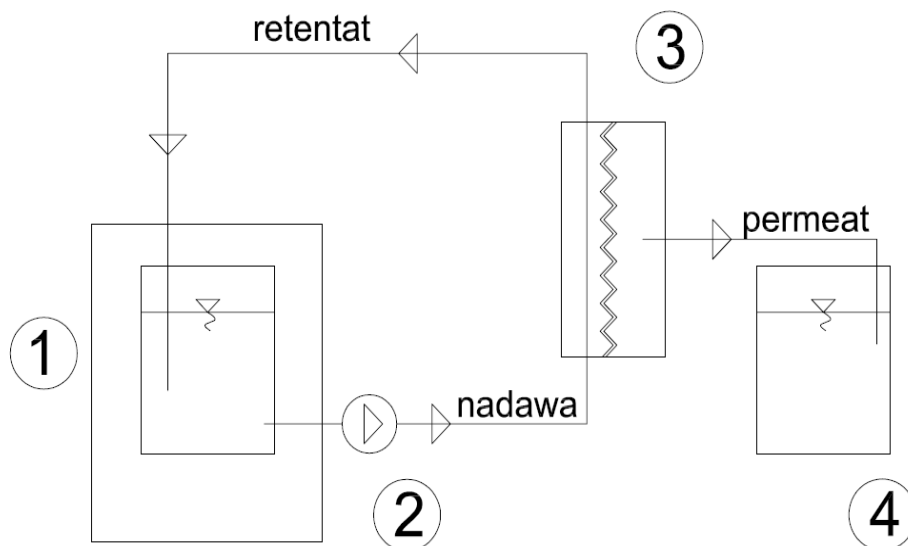
### 2.1. PRZEDMIOT BADAŃ

Badanie zostało przeprowadzone z użyciem sporządzonych szarych ścieków przygotowywanych z przyjętych i odmierzonych wagowo składników (2,77 g proszku na 1 litr wody). W jej skład wchodziły elementy imitujące główne zanieczyszczenia ścieków z prania tzn. detergenty (proszek firmy Vizir do białego). Tak przygotowana szara woda miała właściwości zbliżone do ścieków z pralek domowych pod względem stężenia detergentów niejonowych i anionowych. Syntetyczne szare ścieki przygotowywane według tych samych zasad ujednoliciły badane medium we wszystkich przeprowadzanych doświadczeniach. Głównymi zanieczyszczeniami przed etapem filtracji wstępnej były detergenty i substancje nierozpuszczone, natomiast przed etapem ultrafiltracji detergenty, substancje rozpuszczone.

### 2.2. STANOWISKO BADAWCZE

W pierwszym etapie badania zastosowano sącdek jakościowo-ilościowy, w celu zabezpieczenia membrany przed nadmiernym blokowaniem spowodowanym substancjami nierozpuszczonymi. Następnie szare ścieki były przelewane do układu wyposażonego w termostat umożliwiający utrzymanie zadanej temperatury nadawy (rys. 1). Badanie prowadzono w temperaturze 22, 33 i 40°C.

Podczas ultrafiltracyjnego oczyszczania wykorzystano laboratoryjne urządzenie Labscale TFF firmy Millipore. W badaniu zastosowano kasety Pellicon XL Biomax, o powierzchni  $0,005 \text{ m}^2$  i wielkościach porów 10, 100 i 1000 kDa.



Rys. 1. Schemat stanowiska: 1 – układ termostacyjny, 2 – pompa nadawy, 3 – kasetę membranową o przepływie krzyżowym, 4 – zlewka permeatu

W tabeli 1 przedstawiono charakterystyki kaset. Wykonane są one z takiego samego materiału, charakteryzują się identycznymi parametrami pracy, różnią się jedynie wielkością porów.

Tabela 1. Charakterystyka kaset membranowych o mikronaży 10, 100 i 1000 kDa  
([www.milipore.com/catalogue/module](http://www.milipore.com/catalogue/module))

Opis:	Pellicon XL Ultrafiltracja Moduł Biomax
Mikronaż, kDa	10/100/1000
Materiał filtra	polieterosulfon
Materiał warstwy podtrzymującej	polipropylen
Typ filtra	ultrafiltracja
Zakres pH	1–14
Max. ciśnienie wlotowe, bar	5,5
Max. ciśnienie transmem., bar	2,8
Max. temperatura nadawy, °C	50°C
Powierzchnia filtracji, $\text{cm}^2$	50

## 2.3. KINETYKA ULTRAFILTRACJI

Do opisu przebiegu procesu ultrafiltracji wykorzystano model hydrauliczny. Opiera się on na podstawowej zależności (1) i wyznaczeniu składowych oporów występującego podczas filtracji. Opór całkowity  $R_c$  składa się z oporu membrany  $R_m$ , oporu odwracalnego  $R_{fo}$  oraz oporu nieodwracalnego  $R_{fn}$  według zależność (2) [4].

$$J_v = \frac{\Delta P}{\eta \cdot R_c} \quad (1)$$

$$J_v = \frac{\Delta P}{\eta \cdot (R_m + R_{fo} + R_{fn})} \quad (2)$$

w której:

$J_v$  – objętościowy strumień roztworu [ $\text{m}^3/\text{m}^2\text{min}$ ]

$\Delta P$  – ciśnienie transmembranowe [Pa];

$\eta$  – lepkość nadawy [ $\text{kg}/(\text{m} \cdot \text{s})$ ];

$R_c$  – opór całkowity [ $1/\text{m}$ ];

$R_m$  – opór membrany [ $1/\text{m}$ ];

$R_{fo}$  – opór odwracalny [ $1/\text{m}$ ];

$R_{fn}$  – opór nieodwracalny [ $1/\text{m}$ ].

Ostatecznie model hydrauliczny opisuje zależność zmiany oporu odwracalnego od czasu filtracji (3).

$$R_{fo} = R_\infty \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{t_{R0}}\right) \right] \quad (3)$$

w której:

$R_{fo}$  – opór związany z odwrac. blokowaniem membrany ( $R_{fo} = 0$  przy  $t = 0$ ), [ $1/\text{m}$ ]

$R_\infty$  – opór związany z odwracalnym blokowaniem membrany po nieskończone długim czasie, [ $1/\text{m}$ ]

$t_{R0}$  – współczynnik równania, [ $1/\text{s}$ ].

Opór odwracalny membrany jest oporem możliwym do usunięcia poprzez płukanie membrany. Dzięki modelowi hydraulicznemu możliwe jest wyznaczenie optymalnego czasu pracy membrany.



W doświadczeniu mierzonymi wielkościami był czas filtracji  $t$  określonej objętości permeatu  $V_p$ .

Istotnym parametrem procesu jest **temperatura cieczy**. Wpływa ona na lepkość cieczy a przez to na skuteczność filtracji. Zależność zmiany wartości lepkości dynamicznej od temperatury opisuje równanie Arrheniusa-Guzmana:

$$\eta = A \exp\left(\frac{B}{T}\right) \quad (4)$$

w którym:

$\eta$  – lepkość dynamiczna cieczy

$A, B$  – stałe wielkości charakterystyczne dla danej cieczy

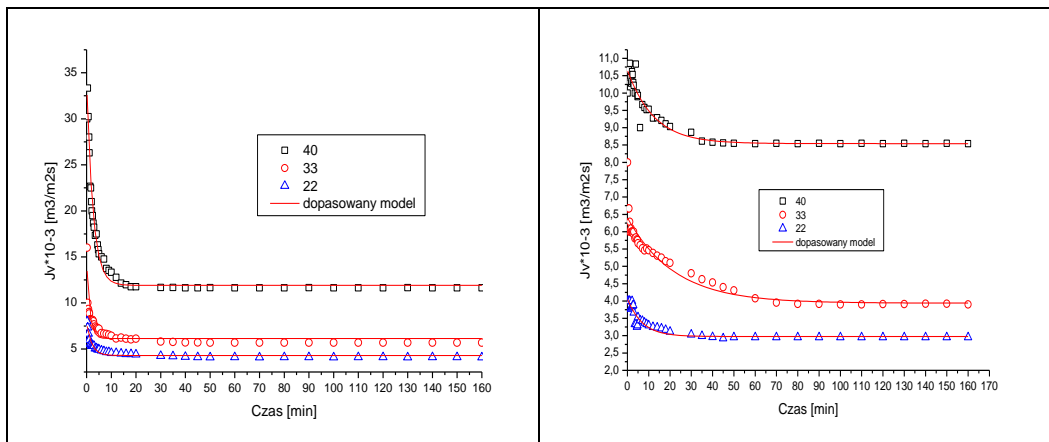
$T$  – temperatura cieczy.

Analizując powyższe formuły matematyczne, według równania (4) wzrost temperatury przekłada się na spadek lepkości dynamicznej cieczy, a tym samym zgodnie z równaniami (1 lub 2) na wzrost wielkości strumienia  $J_v$ .

### 3. OMÓWIENIE I DYSKUSJA WYNIKÓW

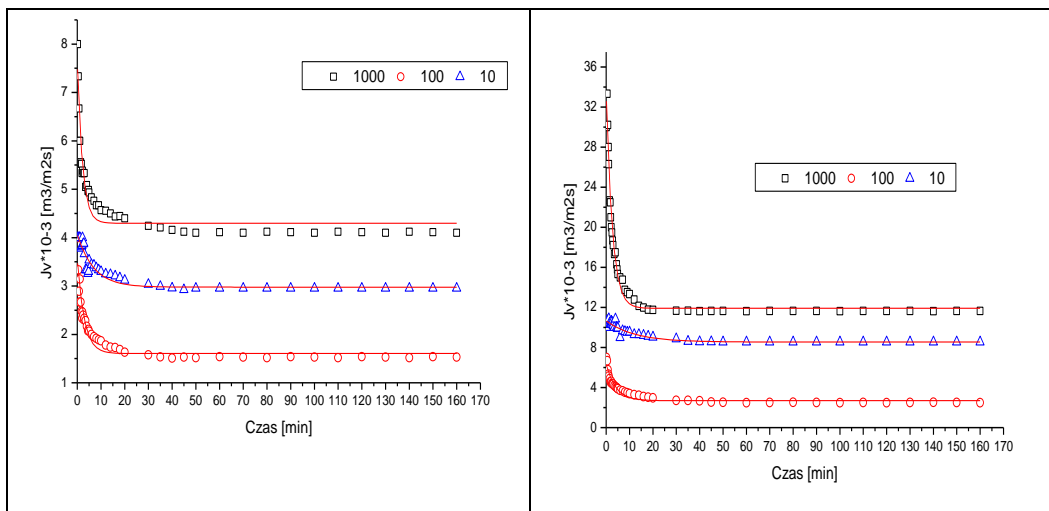
#### 3.1. KINETYKA PROCESU ULTRAFILTRACJI

Podczas każdej filtracji przez membranę mierzono objętość permeatu uzyskiwanego w czasie realizacji doświadczenia, co pozwoliło na obliczenie objętościowego strumienia permeatu  $J_v$ . Na rysunkach 2-5 przedstawiono wybrane zależności zmiany strumienia  $J_v$  w czasie dla trzech temperatur nadawy. Z uzyskanych danych dla poszczególnych membran zaobserwowano wyraźny wpływ temperatury szarych ścieków na strumień permeatu. Przy wyższych temperaturach uzyskano większy przepływ (rys. 2 i 3) lecz jednocześnie bardziej dynamiczny spadek przepływu w początkowej fazie filtracji (w czasie ok. 10 min). Zwiększony przepływ przy podwyższonej temperaturze można tłumaczyć zmniejszoną lepkością cieczy, a tym samym mniejszymi oporami hydraulicznymi. Natomiast większa dynamika spadku przepływu może wynikać ze zmian w strukturze i wielkości porów membrany, co przełożyło się na zwiększone jej blokowanie. Porównując zmierzone natężenia przepływu dla trzech membran przy każdej temperaturze nadawy, ich zmiana nie była uzależniona do zmiany mikronażu (rys. 4 i 5).



Rys. 2. Zależność strumienia permeatu od czasu dla membrany 1000 kDa dla trzech temperatur nadawy (stałe TMP = 25 psi)

Rys. 3. Zależność strumienia permeatu od czasu dla membrany 10 kDa dla trzech temperatur nadawy (stałe TMP = 25 psi)

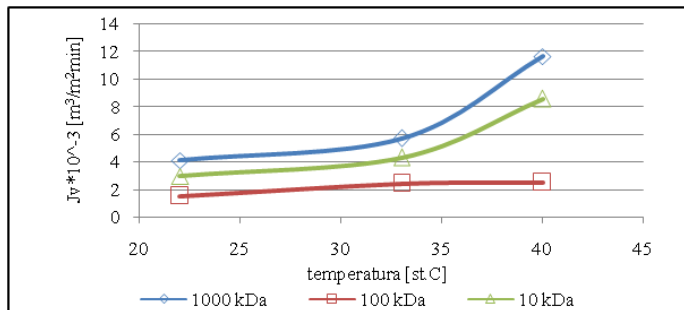


Rys. 4. Zależność strumienia permeatu od czasu dla trzech membran przy temperaturze 22°C nadawy (stałe TMP = 25 psi)

Rys. 5. Zależność strumienia permeatu od czasu dla trzech membran przy temperaturze 40°C nadawy (stałe TMP = 25 psi)

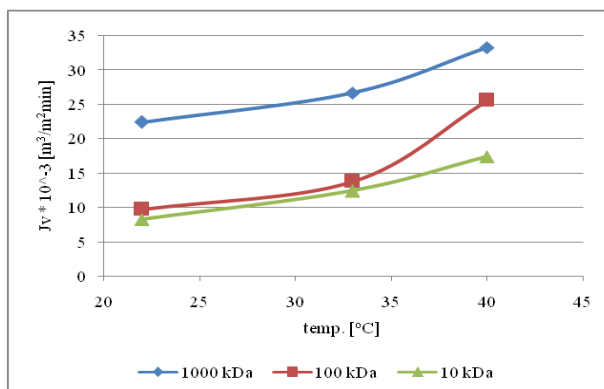
Zmierzony przepływ przy mikronażu 100 kDa odbiega od zakładanej zależności, gdyż był niższy niż dla membrany 10 kDa (rys. 6). Uzyskane wyniki tłumaczyć można silniejszym blokowaniem membrany 100 kDa niż membrany 10 kDa z powodu wielkości zanieczyszczeń znajdujących się w szarych ściekach. Przy przepływie krzyżowym zanieczyszczenia wnikają w mniejszym stopniu w pory membrany 10 kDa niż

w przypadku membrany 100 kDa. Poprawności przeprowadzonych badań i uzyskanych wyników może dowodzić przepływ wody destylowanej przez przegrody filtracyjne. W przypadku wody destylowanej uzyskano natężenie przepływu proporcjonalne do mikronażu dla wszystkich temperatur (rys. 7). Dodatkowo w celu udowodnienia wpływu temperatury nadawy na wielkość strumienia permeatu wykonano doświadczenie, którego wyniki przedstawiono na rysunku 8.

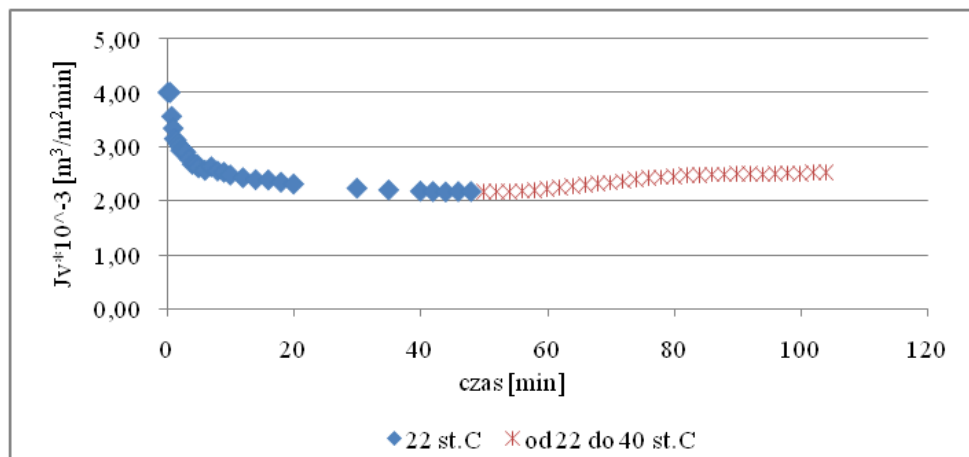


Rys. 6. Zależność strumienia permeatu od temperatury dla trzech membran przy czasie 50 minut

Polegało ono na prowadzeniu ultrafiltracji szarych ścieków o temp. 22°C przez membranę 10 kDa do momentu ustabilizowania się przepływu, a następnie stopniowym dynamicznym zwiększaniu temperatury nadawy z 22 do 40°C. Po czasie 40 min stwierdzono stabilizację strumienia na poziomie ok. 2,15 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>min, natomiast wzrost temperatury nadawy spowodował zwiększenie natężenia przepływu do ok. 2,50 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>min. Mimo, iż membrana uległa w początkowym etapie zablokowaniu, spadek oporów hydraulicznych i przypuszczalna zmiana w strukturze membrany spowodowane zwiększeniem temperatury, przyczyniły się do zwiększenia strumienia permeatu.



Rys. 7. Zmiana strumienia wody destylowanej w zależności od temperatury nadawy dla trzech membran o różnym mikronażu

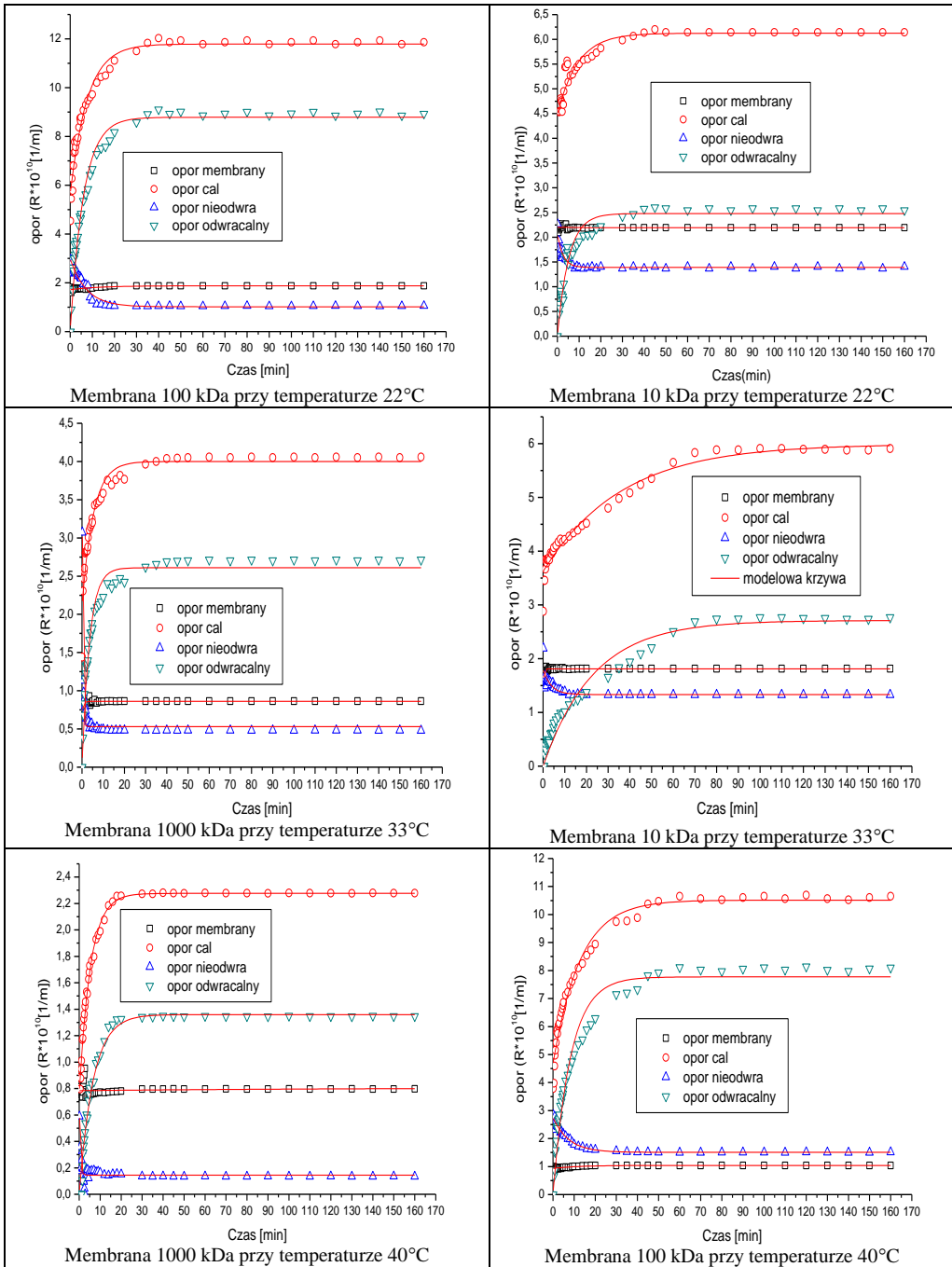


Rys. 8. Zmiana strumienia permeatu w czasie przy dynamicznie rosnącej temperaturze nadawy od 22 do 40°C po ustalonym przepływie przy 22°C dla membrany 10 kDa

Dokonując analizy wyznaczonych na podstawie modelu hydraulicznego poszczególnych oporów (rys. 9) stwierdzono, że największy udział w oporze całkowitym stanowił opór odwracalny. Wraz ze wzrostem temperatury nadawy zmniejszeniu ulegał opór membrany. Przykładowo dla membrany 100 kDa, opór wynosił przy temp. 22°C ok.  $2 \cdot 10^{10}$  [1/m] natomiast przy temp. 40°C jedynie ok.  $1,15 \cdot 10^{10}$  [1/m]. Przy wyższej temperaturze nadawy odnotowywano również mniejszy opór nieodwracalny. Zmierzone zmiany oporu hydraulicznego pod wpływem zmian temperatury tłumaczą wcześniej omawiane wyniki dotyczące zmiany natężenia przepływu.

Przeprowadzono dopasowanie modelu hydraulicznego do danych doświadczalnych i wyznaczono parametry równania (3), które zestawiono w tabeli 2.

Z prezentowanych parametrów modelu wynika, że przy najwyższej temperaturze dynamika blokowania membrany była najmniejsza. Dowodem tego są najwyższe wartości parametru  $t_{R0}$  co oznacza, że membrana blokuje się w dłuższym czasie a ustabilizowany opór odwracalny ma najniższą z uzyskanych wartości. Uzyskano wysoki stopień dopasowania modelu do danych doświadczalnych. Jedynie w przypadku membrany 10 kDa i temperatury 40°C odnotowano niski współczynnik dopasowania o wartości  $R^2 = 0,72$ . Może tłumaczyć to rozbieżność uzyskanych parametrów od wyżej opisanej zależności.



Rys. 9. Zmiana oporów w czasie dla membran 10, 100 i 1000 kDa przy temperaturze nadawy 22, 33 i 40°C

Tabela 2. Parametry modelu hydraulicznego dla trzech membran w zależności od temperatury

Temp. [°C]	10 kDa			100 kDa			1000 kDa		
	$R_{\infty} \cdot 10^{10}$ [1/m]	$t_{R0}$ [1/min]	$R^2$	$R_{\infty} \cdot 10^{10}$ [1/m]	$t_{R0}$ [1/min]	$R^2$	$R_{\infty} \cdot 10^{10}$ [1/m]	$t_{R0}$ [1/min]	$R^2$
22	2,48 ± 0,04	5,16 ± 0,33	0,94	8,79 ± 0,10	5,98 ± 0,25	0,98	2,93 ± 0,04	1,98 ± 0,13	0,90
33	2,71 ± 0,06	23,2 ± 1,60	0,97	6,47 ± 0,08	12,29 ± 0,52	0,98	2,61 ± 0,03	3,62 ± 0,16	0,96
40	1,24 ± 0,04	3,66 ± 0,22	0,72	7,77 ± 0,12	8,31 ± 0,44	0,97	1,36 ± 0,02	6,64 ± 0,29	0,98

### 3.2. SKUTECZNOŚĆ OCZYSZCZANIA SZAREJ WODY

Temperatura nadawy miała również wpływ na skuteczność oczyszczania szarych ścieków. W prowadzonych badaniach zaobserwowano zwiększony stopień rozpuszczenia użytego proszku do prania przy wyższej temperaturze. Przekładać się to może na silniejsze wnikanie rozpuszczonych zanieczyszczeń w pory membrany i przenikanie przez przegrodę filtracyjną, ostatecznie prowadząc do pogorszenia jakości odzyskanej wody z ścieków szarych. Biorąc pod uwagę wstępne obserwacje i założenia przeprowadzono analizę wybranych parametrów jakościowych przed i po każdym z doświadczeń ultrafiltracji szarych ścieków.

W tabeli 3 przedstawiono parametry szarych ścieków po wstępnej filtracji przez sącze jakościowo-ilościowy. Zgodnie z założeniami w najwyższym stopniu uległy zatrzymaniu zanieczyszczenia powodujące mętność ścieków. Pozostałe parametry uległy nieznacznemu obniżeniu.

Tabela 3. Stopień usuwania zanieczyszczeń po wstępnej filtracji szarych ścieków

Szare ścieki		Surowe	Przefiltr. przez sącze
pH		10,6	10,3
ChZT <sub>Cr</sub>	mgO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	3120	3000
Mętność	NTU	10	4,74
OWO	mg/dm <sup>3</sup>	209,9	162,5
Przewodność	μS/cm	3800	3200
Deterenty anionowe	mg/dm <sup>3</sup>	1345	1261
Deterenty niejonowe	mg/dm <sup>3</sup>	0,04	0,038

Zabezpieczyło to przed nadmiernym blokowaniem membrany ultrafiltracyjnej, które pozwoliły ostatecznie na zatrzymanie zanieczyszczeń zgodnie z tabelą 4.

Tabela 4. Stopień zatrzymania zanieczyszczeń po ultrafiltracji szarych ścieków

Wskaźnik		Temperatura [°C]								
		Membrana [kDa]								
		20			33			40		
		1000	100	10	1000	100	10	1000	100	10
pH	-	9,6	9,61	9,65	9,7	9,56	9,65	9,74	9,61	9,75
	%	6,8	6,7	6,31	5,83	7,18	6,31	5,44	6,7	5,34
ChZT <sub>Cr</sub>	mgO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	1840	560	240	2240	440	480	2400	1480	1080
	%	38,67	81,33	92	25,33	85,33	84	20	50,67	64
Mętność	NTU	0,62	0,1	0,1	0,66	0,18	0,13	0,68	0,18	0,13
	%	86,92	97,89	97,89	86,08	96,2	97,26	85,65	96,2	97,26
OWO	mg/dm <sup>3</sup>	90,36	54,13	49,97	88,43	73,86	50,05	91,2	81,96	55,22
	%	44,39	66,69	69,25	45,58	54,55	69,2	43,88	49,56	66,02
Przewodność	μS/cm	2550	2370	2800	2500	2500	2500	2500	2600	2950
	%	20,31	25,94	12,5	21,88	21,88	21,88	21,88	18,75	7,81
Detergenty anionowe	mg/dm <sup>3</sup>	328	337,5	371,6	575	396,5	383,1	652	425	361,8
	%	73,99	73,24	70,53	54,4	68,56	69,62	48,3	66,3	71,31
Detergenty niejonowe	mg/dm <sup>3</sup>	0,02	0,002	0,001	0,028	0,003	0,002	0,029	0,003	0,003
	%	47,37	94,74	97,37	26,32	92,11	94,74	23,68	92,11	92,11

Z przeprowadzonej analizy fizyko-chemicznej odzyskanej wody wynika, że najwyższy stopień oczyszczenia uzyskano przy zastosowaniu membrany 10 kDa, a najniższy dla membrany 1000 kDa. Przykładowo detergenty anionowe zostały usunięte w 71,31% przy użyciu membrany 10 kDa natomiast tylko w 48,3% przy zastosowaniu membrany 1000 kDa. Prowadząc proces ultrafiltracji przy wyższej temperaturze nadawy odnotowano znaczne pogorszenie jakości odzyskanej wody, szczególnie dla membran 100 i 1000 kDa. Dla membrany 1000 kDa skuteczność zatrzymywania detergentów anionowych i niejonowych w odniesieniu temperatury 22°C do 40°C spadła prawie o połowę. Tłumaczyć można to wyższym stopniem rozpuszczenia składników proszku w wyższej temperaturze oraz zmianami struktury membrany.

#### 4. WNIOSKI

1. Przeprowadzone badania dowodzą możliwości opisu procesu ultrafiltracji przy wykorzystaniu modelu hydraulicznego,
2. Model hydrauliczny pozwala na określenie dynamiki blokowania membrany i stopnia wnikanía zanieczyszczeń poprzez wielkość oporu odwracalnego,

3. Wpływ temperatury nadawy zauważalny był w przypadku strumienia roztworu oraz skuteczności oczyszczania szarych ścieków,
4. Przy temperaturze 40°C odnotowano zwiększone natężenie przepływu przez przegrodę filtracyjną przy jednoczesnej szybszej dynamice blokowania się membrany niż przy temperaturze 22°C,
5. Jakość odzyskanej wody pogarszała się przy wyższych temperaturach nadawy.

*Badania wykonano w ramach realizacji Projektu „Innowacyjne środki i efektywne metody poprawy bezpieczeństwa i trwałości obiektów budowlanych i infrastruktury transportowej w strategii zrównoważonego rozwoju” współfinansowanego przez Unię Europejską z Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka.*

#### LITERATURA

- [1] ERIKSSON E., AUFFARTH K., HENZE M., LEDIN A., *Characteristics of grey wastewater*, Urban Water, 2002, Vol. 4. 85–104.
- [2] GHISI, E., FERREIRA, D.F., *Potential for potable water savings by using rainwater and grey-water in a multi-storey residential building in southern Brazil*, Build. Environ., 2007, Vol. 42, 2512–2522.
- [3] JODŁOWSKI A., DOBRZAŃSKI M., *Zastosowanie filtrów narurowych i membran ultrafiltracyjnych do oczyszczania wody z prania*; Instal, 2014, No. 6, 71–75.
- [4] RAJCA M., BODZEK M., KONIECZNY K., *Application of mathematical models to the calculation of ultrafiltration flux in water treatment*, Desalination, 2009, Vol. 239, 100–110.
- [5] WILLIS R., STEWART R.A., GIURCO D.P., TALEBPOUR M.R., MOUSAVINEJAD A., *End use water consumption in households: impact of socio-demographic factors and efficient devices*, Journal of Cleaner Production, 2011, 1–9.

#### INFLUENCE OF TEMPERATURE ON THE GREY WATER TREATMENT IN THE LIGHT OF HYDRAULIC MODEL

The research aimed to determine the influence of feed temperature on the gray water treatment in the process of ultrafiltration. Hydraulic model was used to describe the process flow. The research realized using gray water imitating wastewater from washing, that were treated by ultrafiltration membranes 10, 100 and 1000 kDa. It was found a strong influence of temperature on the efficiency of feed greywater treatment and the size of the volume flow.



Jakub DREWNOWSKI\*

## **MODELOWANIE MATEMATYCZNE HYDROLIZY SUBSTRATU WOLNOROZKŁADALNEGO NA PRZYKŁADZIE BADAŃ KINETYKI PROCESÓW BIOCHEMICZNYCH OSADU CZYNNEGO Z OCZYSZCZALNI ŚCIEKÓW W GDAŃSKU**

Przeprowadzone badania miały na celu określenie wpływu substratu wolnorozkładalnego ( $X_S$ ) w postaci związków koloidalnych i zawiesinowych na kinetykę wybranych procesów biochemicznych, zachodzących w komorach osadu czynnego (tj. denitryfikacja, anoksydacyjny/tlenowy pobór fosforanów i pobór tlenu), opierając się na badaniach prowadzonych w komunalnej oczyszczalni ścieków „Wschód” w Gdańsku. Wyniki badań laboratoryjnych i pomiarów terenowych w powyższej oczyszczalni zostały następnie wykorzystane do zweryfikowania mechanizmu procesu hydrolizy związków  $X_S$  w modelu ASM2d oraz opracowania zmodyfikowanej wersji tego modelu opartej o tzw. koncepcję „dwustopniowej” hydrolizy.

### 1. WSTĘP

Nowoczesne układy z biologicznym usuwaniem związków biogenych, wymagają zapewnienia odpowiedniej ilości organicznych związków rozkładalnych, w celu utrzymania prawidłowych warunków przebiegu jednostkowych procesów biochemicznych w komorze osadu czynnego, takich jak denitryfikacja czy podwyższona biologiczna defosfatacja [2]. Związki organiczne występujące w ściekach dopływających do oczyszczalni, oprócz podziału uwzględniającego ich stan fizyczny (tzn. związki rozpuszczone, koloidalne czy zawiesinowe), można podzielić również ze względu na szybkość biodegradacji. Związki nierozkładalne (nie biorące udziału w procesach biologicznego oczyszczania ścieków) oraz rozkładalne (łatworozkładalne,  $S_S$  i wolnorozkładalne,  $X_S$ ), które odgrywają istotną rolę w przebiegu procesów

---

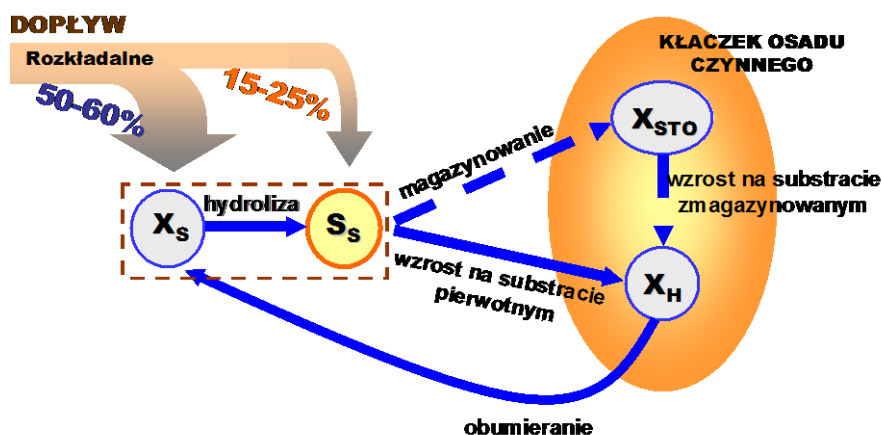
\* Politechnika Gdańska, Wydział Inżynierii Lądowej i Środowiska, Katedra Inżynierii Sanitarnej, ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, jdrewnow@pg.gda.pl.

biochemicznych, zachodzących w komorach osadu czynnego. Wpływ związków łatworozkładalnych, do których należą m.in. lotne kwasy tłuszczowe (LKT), glukoza, etanol i metanol, jest dość dobrze poznany, natomiast wciąż niewiele wiadomo na temat wpływu frakcji wolnorozkładalnej. Wprawdzie frakcja  $X_S$  została zdefiniowana w modelu Dolda i in. [5] jednak dopiero znacznie później stało się oczywiste, że obejmuje ona szeroki zakres związków rozpuszczonych, koloidalnych i zawieszinowych [20]. Wspólną cechą związków  $X_S$  jest to, że nie mogą być one bezpośrednio metabolizowane przez mikroorganizmy. Dlatego też, związki te są rozkładane przy udziale skomplikowanych reakcji określanych ogólnie jako proces hydrolizy, które przebiegają przy udziale enzymów zewnątrzkomórkowych, wewnątrz kłaczków osadu czynnego [6]. Dopiero wówczas produkty hydrolizy, mogą być transportowane do komórek oraz wykorzystywane do przebiegu metabolizmu wewnątrzkomórkowego [29].

Pomocnym narzędziem do oceny wpływu procesu hydrolizy związków organicznych koloidalnych i zawieszinowych  $X_S$  są modele matematyczne osadu czynnego (z ang. ASM). Wśród publikacji naukowych można znaleźć szereg przykładów zastosowania modeli matematycznych do badań nad wpływem różnych związków organicznych w procesach oczyszczania ścieków. Zastosowanie takich modeli dla systemów zintegrowanego usuwania związków biogenych wymaga określenia frakcji ChZT w zależności od ich podatności na biodegradację oraz wyznaczenia wartości współczynników kinetycznych i stechiometrycznych w wybranym modelu. Dokonując przeglądu metod pomiarów frakcji wolnorozkładalnej w ściekach oraz jej modelowania, można zauważyć, że w początkowych modelach procesu oczyszczania ścieków, pojęcie „hydrolizy”, było rozumiane jedynie jako przemiana substratu wolnorozkładalnego w formę łatworozkładalną [6, 8]. W rzeczywistości proces hydrolizy uwzględnia wszystkie mechanizmy, które dotyczą podziału złożonych związków organicznych za pomocą enzymów zewnątrzkomórkowych i ich przekształcenia do prostszych związków. Identyfikacja i opis tych procesów nie jest możliwy, dlatego też są one zebrane w wygodny sposób jako jeden mechanizm hydrolizy [11]. Stopień hydrolizy jest stosowany do wyrażania skumulowanych efektów innych kompleksowych reakcji. Począwszy od fizycznego pobierania i adsorpcji, przez okres magazynowania związków organicznych, aż do biochemicznego ich utleniania i syntezy [23].

Dotychczasowy stan wiedzy wskazuje na to, że szybkość hydrolizy jest zróżnicowana także w zależności od rodzaju akceptorów elektronów dostępnych w środowisku. Henze i Mladenovski [7] zaobserwowali największą szybkość hydrolizy w warunkach beztlenowych, która znacznie obniżała się kolejno w warunkach tlenowych i anoksydacyjnych. Morgenroth i in. [19] stwierdzili, że inne złożone reakcje, takie jak rozkład chemiczny i procesy transportu masy, powinny być również brane pod uwagę przy ocenie szybkości hydrolizy. Najnowsze badania prowadzone w tym kierunku wskazują, że proces hydrolizy jest wolniejszy niż heterotroficzny wzrost i zazwyczaj staje się etapem ograniczającym szybkość biodegradacji związków organicznych.

Dodatkowym elementem jaki należy uwzględnić w modelu jest temperatura, ważna ze względu na fakt, iż wpływa na aktywność enzymatyczną mikroorganizmów [12]. Należy jednak pamiętać, że w zależności od zastosowanego modelu procesu osadu czynnego, przebieg dalszych przemian substratu łatworozkładalnego ( $S_S$ ) może być różny [9]. W ASM1 następuje bezpośredni wzrost na substracie pierwotnym ( $S_S$ ), biomasy żywych bakterii ( $X_H$ ), które następnie obumierają, tworząc ponownie substrat wolnorozkładalny ( $X_S$ ). Natomiast w ASM3 wzrost nowej biomasy jest poprzedzony etapem magazynowania  $S_S$ , bez uwzględniania produkcji  $X_S$  z rozkładu obumarłej biomasy bakterii (rys. 1).



Rys. 1. Porównanie opisu mechanizmów procesu hydrolizy substratu  $X_S$  w obu modelach osadu czynnego ASM1 i ASM3 (strzałki z przerywanymi liniami prezentują różnice w obu modelach)

Istotny rozwój wiedzy w zakresie procesów usuwania związków biogenych przyczynił się do opracowania kilku kompleksowych modeli procesu osadu czynnego (oprócz w/w także ASM2 i ASM2d). Model osadu czynnego ASM2 stanowi rozszerzenie ASM1, tzn. oprócz modelowania procesów usuwania związków organicznych i azotu dodatkowo został uwzględniony proces usuwania fosforu na drodze biologicznej i chemicznej. W efekcie dalszych badań powstały modyfikacje obu modeli, tzw. ASM2d i ASM3, które z kolei są ostatnio szeroko wykorzystywane w programach symulacyjnych, służących m.in. do projektowania i optymalizacji pracy oczyszczalni ścieków. Według Orhona i in. [21] modele osadu czynnego, uwzględniające usuwanie związków organicznych i biogenych, obejmują kinetykę procesu hydrolizy z substratem  $X_S$  jako składnikiem modelu. W fachowej literaturze istnieje wiele równań opisujących proces hydrolizy. Są to równania począwszy od najprostszych (0 czy I rzędu) do bardziej skomplikowanych zawierających wielocłonowe równania Monoda.

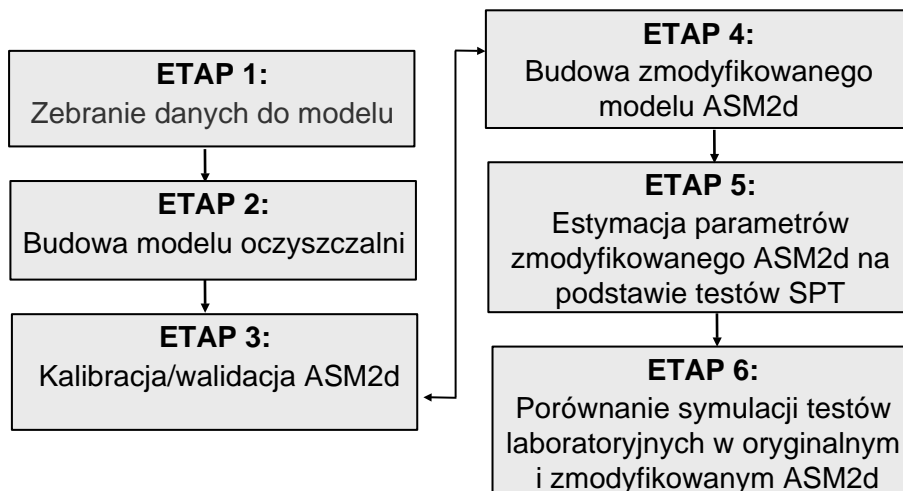
Celem niniejszej pracy było określenie wpływu substratu wolnorozkładalnego  $X_S$  (w postaci związków koloidalnych i zawiesinowych) na kinetykę wybranych procesów

sów biochemicznych, zachodzących w komorach osadu czynnego (tj. denitryfikacja, anoksydacyjny/tlenowy pobór fosforanów i pobór tlenu), opierając się na badaniach prowadzonych w komunalnej oczyszczalni ścieków (OŚ) „Wschód” w Gdańsku. Wyniki badań laboratoryjnych i pomiarów terenowych w powyższej oczyszczalni zostały następnie wykorzystane do zweryfikowania mechanizmu procesu hydrolizy związków  $X_S$  w modelu ASM2d oraz opracowania zmodyfikowanej wersji tego modelu opartej o tzw. hipotezę „Dual Hydrolysis” na podstawie publikacji zaprezentowanej przez Orhona i in. [22].

## 2. METODYKA BADAŃ

Oczyszczalnia ścieków „Wschód” w Gdańsku jest największym obiektem znajdującym się w rejonie Morza Bałtyckiego. Po zakończonej w latach 1998-1999 kompleksowej modernizacji, część biologiczna obejmuje sześć równoległych bioreaktorów działających w tzw. zmodyfikowanym systemie University of Cape Town (MUCT) oraz dwanaście radialnych osadników wtórnych. Oczyszczone ścieki są bezpośrednio odprowadzane do Zatoki Gdańskiej poprzez rurociąg ułożony na dnie morza, co pozwala na ich odpowiednie wymieszanie z wodami Bałtyku, w znacznej odległości od przybrzeżnych kąpielisk nadmorskich. Oczyszczaniu podlegają ścieki z miasta Gdańsk i jego okolic (około 570000 mieszkańców). Średnia dobowa ilość dopływających ścieków wynosi około 95000 m<sup>3</sup>/d, a ładunek zanieczyszczeń odpowiada około 700000 RLM. W ciągu ostatnich lat średnie roczne stężenia azotu ogólnego w ściekach oczyszczonych utrzymywały się na poziomie 10–11 g N/m<sup>3</sup> [2]. Stąd w latach 2009-2012 została przeprowadzona kolejna modernizacja oczyszczalni w zakresie dostosowania parametrów oczyszczania ścieków do obowiązujących wymogów usuwania związków biogennych.

Doświadczenia z użyciem osadu czynnego oraz ścieków oczyszczonych mechanicznie bez podczyszczania i po koagulacji-flokulacji (c-f) wykonano w laboratorium Politechniki Gdańskiej między grudniem 2007 roku a czerwcem 2009 roku. Wykonano trzy serie badawcze (wraz z powtórzeniem) w temperaturach zbliżonych do panujących w komorach osadu czynnego OŚ „Wschód” w Gdańsku (około 12–14°C w okresie zimowym, 15–17°C w wiosennym oraz 19–20°C w letnim). Ocenę zdolności predykcyjnych modelu ASM2d oraz jego zmodyfikowanej wersji przeprowadzono w oparciu o wyniki badań laboratoryjnych i pomiary terenowe na bioreaktorze MUCT oczyszczalni w Gdańsku zgodnie ze schematem przedstawionym na rysunku 2.



Rys. 2. Schemat przedstawiający procedurę badawczą oceny zdolności predykcyjnych modelu ASM2d i jego modyfikacji w oparciu o wyniki badań laboratoryjnych i pomiary terenowe w bioreaktorze MUCT oczyszczalni ścieków „Wschód” w Gdańsku

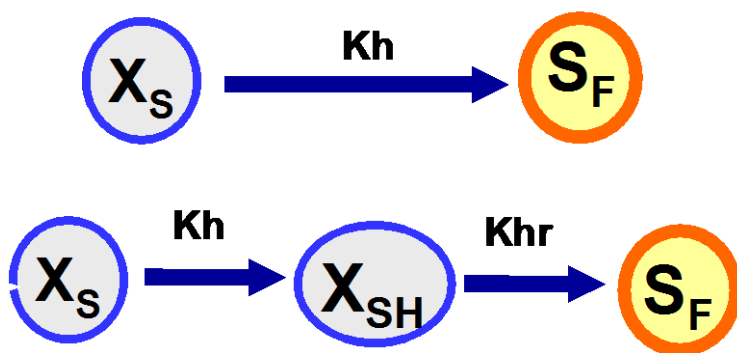
## 2.1. BADANIA LABORATORYJNE

Do pomiarów szybkości wybranych procesów biochemicznych zastosowano zestaw doświadczalny, składający się z dwóch równoległych reaktorów nieprzepływowych o pojemności 4 dm<sup>3</sup> każdy, sterownika programowalnego oraz komputera. Każdy z reaktorów wyposażony był w systemy regulacji temperatury i pomiaru stężenia tlenu rozpuszczonego, a także w sondy do pomiaru pH i potencjału redox. Podczas jednego cyklu pracy reaktora laboratoryjnego, który odzwierciedla konfigurację wielofazowej komory osadu czynnego (faza beztlenowa, anoksydacyjna i/lub tlenowa) możliwy był pomiar on-line i zapis danych podczas wybranych testów procesów biochemicznych. Z uwagi na brak metody, umożliwiającej bezpośrednio wyznaczenie stężenia substratu wolnorozkładalnego w ściekach, została opracowana i wdrożona procedura oparta na prowadzeniu pomiarów równoległe w dwóch reaktorach nieprzepływowych (R1 i R2). W tym celu wykorzystano osad czynny, pochodzący ze stopnia biologicznego oczyszczalni „Wschód” w Gdańsku oraz ścieki po oczyszczeniu mechanicznym bez podczyszczania (R1 – zawierający wszystkie frakcje ChZT) oraz po koagulacji i flokulacji (R2 – wyłącznie frakcje rozpuszczone bez X<sub>S</sub>). Przygotowanie ścieków w R2 odbyło się zgodnie z metodą Mamaisa i in. [16] (zwaną też “metodą koagulacyjną”), która zakłada strącenie koloidów za pomocą Zn(OH)<sub>2</sub> przy pH = 10,5 uzyskując w roztworze rzeczywistą frakcję rozpuszczoną ChZT<sub>rozp</sub>. Na podstawie

porównania szybkości procesów w obu reaktorach możliwa była ocena wpływu  $X_S$  na szybkości następujących procesów biochemicznych: denitryfikacji (SDN), poboru tlenu (SPT), uwalniania fosforanów (SUP) w fazie beztlenowej i poboru fosforanów w fazie anoksycznej/tlenowej ( $SPP_{ANOX/AER}$ ). Dokładny opis metodyki badań został przedstawiony we wcześniejszych publikacjach m.in. [2-4].

## 2.2. MODELOWANIE MATEMATYCZNE I SYMULACJE KOMPUTEROWE

Do obliczeń symulacyjnych wykorzystano program komputerowy GPS-X ver. 5.0.2 (Hydromantis, Kanada) [10]. W tym celu oryginalny ASM2d został najpierw skalibrowany, a następnie zweryfikowany na podstawie wyników badań laboratoryjnych (okres letni) oraz 96-godzinnych ciągłych pomiarów terenowych przeprowadzonych w pełnej skali na bioreaktorze MUCT oczyszczalni „Wschód” w Gdańsku. Dokładny opis procedury badawczej został przedstawiony we wcześniejszej publikacji [28]. Zmodyfikowany model ASM2d został wdrożony w programie GPS-X za pomocą specjalnego modułu o nazwie „Model Developer”. Porównanie opisu mechanizmów w tzw. „1 i 2 stopniowej koncepcji” procesu hydrolizy substratu  $X_S$  za pomocą oryginalnego modelu osadu czynnego ASM2d i jego modyfikacji przedstawia rysunek 3.



Rys. 3. Porównanie opisu mechanizmów w tzw. „1 i 2 stopniowej koncepcji” procesu hydrolizy substratu  $X_S$  w oryginalnym modelu ASM2d i jego modyfikacji uwzględniającej nową zmienną  $X_{SH}$

Na podstawie koncepcji, uwzględniającej tzw. „dwustopniową” hydrolizę w warunkach beztlenowych, anoksycznych i tlenowych, opracowany został nowy model osadu czynnego jako modyfikacja modelu ASM2d. Nowy model uwzględnia jedną nową zmienną ( $X_{SH}$ ) oraz trzy nowe procesy, tj. hydrolizę  $X_{SH}$  w warunkach beztlenowych, anoksycznych i tlenowych. Frakcja  $X_{SH}$  została zdefiniowana jako tzw. „po-

średnia forma hydrolizy” i umieszczona w zmodyfikowanym modelu ASM2d zgodnie z przedstawionymi zapisem macierzowym w tabeli 1.

Tabela 1. Porównanie wybranych współczynników stechiometrycznych oraz parametrów kinetycznych szybkości procesów biochemicznych w oryginalnym i zmodyfikowanym modelu ASM2d uwzględniając nową zmienną  $X_{SH}$  w warunkach tlenowej, anoksydacyjnej i beztlenowej hydrolizy [3]

Proces	Parametr	$S_F$	$S_{NH4}$	$S_{PO4}$	$S_I$	$S_{ALK}$	$X_{SH}$	$X_S$
Tlenowa hydroliza $X_S, X_{SH}$		$-, 1-f_{SI}$	$V_{1,NH4}, V_{22,NH4}$	$V_{1,PO4}, V_{22,PO4}$	$-, f_{SI}$	$V_{1,ALK}, V_{22,ALK}$	1, -1	-1, -
Anoksydacyjna hydroliza $X_S, X_{SH}$		$-, 1-f_{SI}$	$V_{2,NH4}, V_{23,NH4}$	$V_{2,PO4}, V_{23,PO4}$	$-, f_{SI}$	$V_{2,ALK}, V_{23,ALK}$	1, -1	-1, -
Beztlenowa hydroliza $X_S, X_{SH}$		$-, 1-f_{SI}$	$V_{3,NH4}, V_{24,NH4}$	$V_{3,PO4}, V_{24,PO4}$	$-, f_{SI}$	$V_{3,ALK}, V_{24,ALK}$	1, -1	-1, -
Proces	Szybkości procesów biochemicznych							
Tlenowa hydroliza $X_S, X_{SH}$	$k_{hyd} \frac{S_{O2}}{K_{O2} + S_{O2}} \frac{X_S/X_H}{K_X + X_S/X_H} X_H, k_{hydr} \frac{S_{O2}}{K_{O2} + S_{O2}} \frac{X_{SH}/X_H}{K_{Xr} + X_{SH}/X_H} X_H$							
Anoksydacyjna hydroliza $X_S, X_{SH}$	$k_{hyd} \eta_{NO3} \frac{K_{O2}}{K_{O2} + S_{O2}} \frac{X_S/X_H}{K_X + X_S/X_H} X_H, k_{hydr} \eta_{NO3} \frac{K_{O2}}{K_{O2} + S_{O2}} \frac{X_{SH}/X_H}{K_{Xr} + X_{SH}/X_H} X_H$							
Beztlenowa hydroliza $X_S, X_{SH}$	$k_{hyd} \eta^e \frac{K_{O2}}{K_{O2} + S_{O2}} \frac{K_{NO3}}{K_{NO3} + S_{NO3}} \frac{X_S/X_H}{K_X + X_S/X_H} X_H, k_{hydr} \eta^e \frac{K_{O2}}{K_{O2} + S_{O2}} \frac{K_{NO3}}{K_{NO3} + S_{NO3}} \frac{X_{SH}/X_H}{K_{Xr} + X_{SH}/X_H} X_H$							

### 2.3. METODY ANALITYCZNE

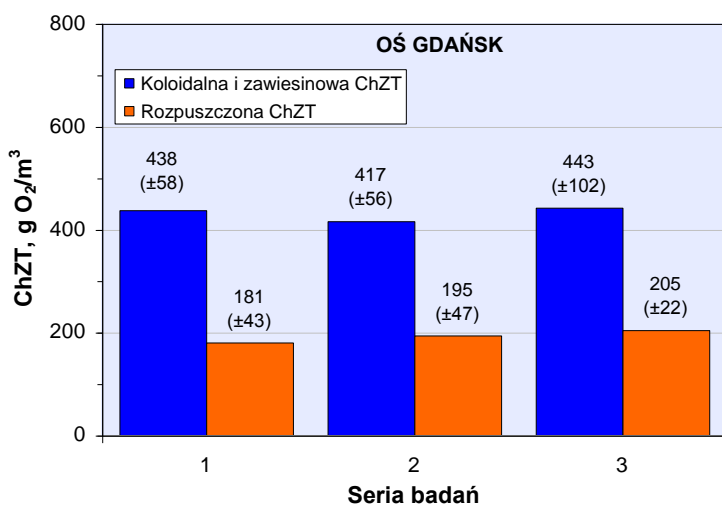
Zawiesina ogólna i organiczna była mierzona metodą grawimetryczną według Polskich Norm (PN-72/C-04559).  $ChZT$ ,  $PO_4-P$ ,  $NO_3-N$ ,  $NH_4-N$  oznaczano metodą testów kuwetowych na spektrofotometrze Xion 500 (Hach Lange GmbH, Niemcy). Zastosowane w pracach badawczych procedury analityczne, zaadaptowane przez firmę Hach Lange GmbH, bazowały na metodach standardowych APHA [1].

### 3. REZULTATY I DYSKUSJA WYNIKÓW BADAŃ

#### 3.1. BADANIA LABORATORYJNE

W oczyszczalni ścieków „Wschód” w Gdańsku, w średniodobowej próbce ścieków po oczyszczeniu mechanicznym, frakcja rozpuszczona stanowiła 19–39% całkowitego ChZT. Średnia wartość całkowitego ChZT wynosiła  $627 (\pm 81)$  g ChZT/m<sup>3</sup>, w tym frakcje rozpuszczone ChZT =  $194 (\pm 38)$  g ChZT/m<sup>3</sup> oraz nierozpuszczone (koloidalne i zawiesinowe) ChZT =  $433 (\pm 73)$  g ChZT/m<sup>3</sup> dla 3 serii badawczych wykonanych w okresie zimowym, wiosennym i letnim (rys. 3). Dla porównania, średnie wartości całkowitego ChZT oraz frakcji rozpuszczonych z rutynowych analiz w oczyszczalni „Wschód” nieznacznie odbiegały od powyższych wartości, tj. 594 i 172 g ChZT/m<sup>3</sup> (za 2007 rok) oraz 715 i 192 g COD/m<sup>3</sup> (za 2008 rok).

Oszacowano, na podstawie badań charakterystyki ścieków, że stosunek frakcji ( $S_S/(S_S + X_S)$ ) oczyszczalni ścieków „Wschód” wyniósł 0,32–0,40 i mieścił się w zakresie danych literaturowych 0,3–0,5 [25]. Ponadto Pagilla i in. [24] opublikowali wyniki wartości ChZT w ściekach po filtracji na sączkach o różnej wielkości porów. Dominująca część związków organicznych była usuwana na sączkach o wielkości porów  $> 1,2 \mu\text{m}$ , co stanowiło odpowiednio 67% całkowitego ChZT dla OŚ „Wschód” w Gdańsku.



Rys. 4. Wartości średnie ( $\pm$ standardowe odchylenie) frakcji ChZT w ściekach oczyszczonych mechanicznie wyznaczone metodą Mamaisa i in. [16] dla poszczególnych serii badawczych



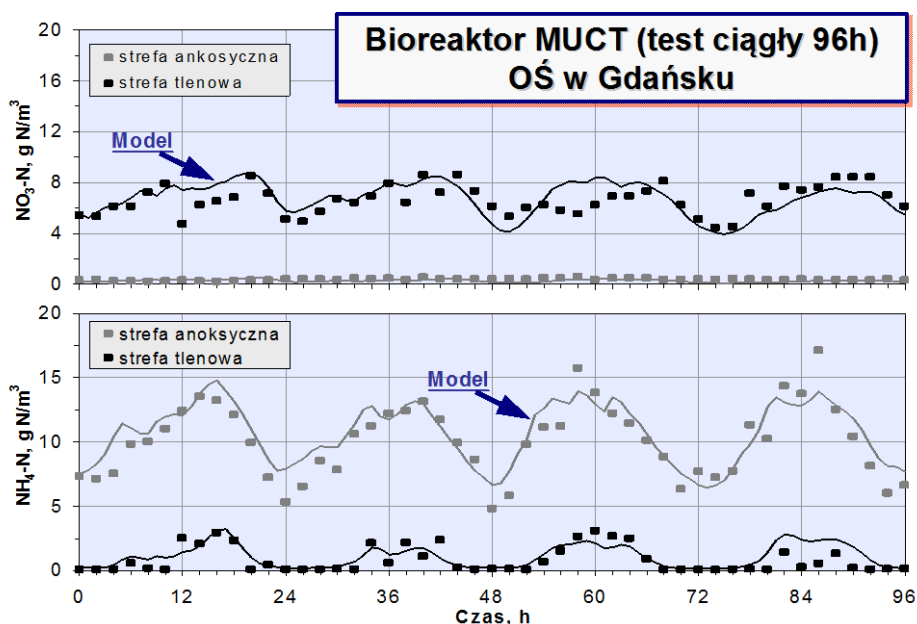
Dotychczas wykonane badania dla OŚ „Wschód” w Gdańsku potwierdzają, że koidalne i zawieszinowe związki organiczne występują w znacznych ilościach w ściekach komunalnych dopływających do oczyszczalni i mogą odgrywać istotną rolę w zwiększeniu efektywności usuwania związków biogennych metodą osadu czynnego. Na rysunku 6 a-c przedstawiono przykładowe zmienności parametrów jakości ścieków w trakcie przeprowadzonych testów laboratoryjnych SDN, SPT, SUP i/lub  $SPP_{ANOX/AER}$ . W trakcie pomiarów szybkości denitryfikacji w reaktorze 1, zaobserwowano dwie fazy procesu, związane z wykorzystaniem dwóch frakcji organicznych (ChZT): łatwo- i wolnorozkładalnej. Szybkości procesu w pierwszej fazie (SDN1) mieściły się w zakresie 4,6–5,1 g N/(kg<sub>s.m.o</sub>·h). Szybkości procesu w drugiej fazie (SDN2) były znacznie niższe i wahały się w granicach 1,6–1,7 g N/(kg<sub>s.m.o</sub>·h). W reaktorze 2, mierzone wartości SDN były związane z wykorzystaniem frakcji rozpuszczonej (głównie łatworozkładalnej). W efekcie wartości SDN1 i SDN2 były znacznie niższe (nawet o 30–40%) w porównaniu z równoległe prowadzonymi pomiarami w reaktorze 1. Prezentowane w literaturze wartości SDN dla ścieków komunalnych w temperaturze 20 °C wahały się w granicach 1,0–5,0 g N/(kg<sub>s.m.o</sub>·h). Na przykład, badania wykonane w ośmiu europejskich, komunalnych oczyszczalniach ścieków wykazały, że wartości SDN związane z wykorzystaniem frakcji łatworozkładalnej (SDN1) i wolnorozkładalnej (SDN2) w temperaturze ok. 20 °C wahały się odpowiednio w granicach 3,3–5,7 g N/(kg<sub>s.m.o</sub>·h) i 1,6–3,6 g N/(kg<sub>s.m.o</sub>·h). Wyniki badań laboratoryjnych OŚ w Gdańsku także mieściły się w tych granicach [2].

W pomiarach SUP z użyciem ścieków oczyszczonych mechanicznie (reaktor 1), maksymalne szybkości procesu wahały się w zakresie 8,4–10,8 g P/(kg<sub>s.m.o</sub>·h). Dla wykonanych równoległe badań w reaktorze 2 zanotowano wartości SUP niższe średnio o 10%. Na szybkość uwalniania fosforanów w warunkach beztlenowych decydujący wpływ miała dostępność łatworozkładalnych związków organicznych. Uzyskane w trakcie badań wartości SUP są porównywalne z danymi literaturowymi (6–12,3 P/(kg<sub>s.m.o</sub>·h)) dla różnych systemów biologicznego usuwania związków biogennych. Podczas fazy anoksydacyjnej stwierdzono, że wartości SDN i  $SPP_{ANOX}$  dla ścieków poddanych koagulacji i flokulacji (reaktor 2) były znacznie niższe (do 60%) w stosunku do wartości zanotowanych w reaktorze 1. Różnicę w szybkości procesu poboru fosforanów stwierdzono również dla fazy tlenowej. W reaktorze 1, wartości  $SPP_{AER}$  wahały się w zakresie 11,4–13,8 g P/(kg<sub>s.m.o</sub>·h). W równoległe prowadzonych pomiarach w reaktorze 2, wartości  $SPP_{AER}$  były niższe średnio o 10–20 % dla badanej OŚ w Gdańsku. Otrzymane w trakcie badań wartości  $SPP_{AER}$  mieściły się w szerokim zakresie (2,2–30 g P/(kg<sub>s.m.o</sub>·h)) podawanym w literaturze dla różnych systemów biologicznego usuwania związków biogennych. W trakcie testu  $SPP_{AER}$  przeprowadzono również pomiary szybkości poboru tlenu (SPT), które były niższe w reaktorze 2 średnio o 15 % w stosunku do wyników uzyskanych w reaktorze 1. Wyniki powyższych badań zostały szerzej omówione we wcześniejszych publikacjach m.in. [2–4].

## 3.2. MODELOWANIE MATEMATYCZNE I SYMULACJE KOMPUTEROWE

Pierwszy etap badań związanych z modelowaniem matematycznym obejmował kalibrację/weryfikację oryginalnego modelu ASM2d w warunkach dynamicznych, na podstawie wyników badań laboratoryjnych w reaktorze nieprzepływowym ze ściekami oczyszczonymi mechanicznie (bez podczyszczania) oraz wyników 96-godzinnej sesji pomiarowej w bioreaktorze MUCT w oczyszczalni „Wschód” w Gdańsku (rys. 4). W przypadku współczynników stechiometrycznych przyjęto wartości domyślne, za wyjątkiem współczynnika  $Y_H$  oraz współczynnika uwalniania polifosforanów na jednostkę zmagazynowanego PHA ( $Y_{PO_4}$ ). Wartość  $Y_H$  równą 0,65 mg ChZT/mg ChZT wyznaczono eksperymentalnie na podstawie testów SPT wykonanych dla oczyszczalni „Wschód” w Gdańsku. Natomiast wartość  $Y_{PO_4}$  równą 0,32 mg P/mg ChZT wyznaczono w oparciu o wcześniejsze pomiary beztlenowego uwalniania fosforanów m.in. [14, 26, 27]. Przyjęta wartość  $Y_{PO_4}$  różni się od wartości domyślnej w ASM2d wynoszącej 0,40 mg P/mg ChZT, ale mieści się w typowym zakresie wartości stosowanych w modelach osadu czynnego (0,3–0,43 mg P/mg ChZT) [13]. Proces nityfikacji został skalibrowany poprzez zmianę wartości trzech parametrów kinetycznych: stałej szybkości wzrostu bakterii nityfikacyjnych  $\mu_A$ , stałej nasycenia  $K_{NH_4,A}$  dla  $NH_4-N$  oraz stałej nasycenia  $K_{PO_4,A}$  dla  $PO_4-P$ . Oszacowane wartości dla  $\mu_A$  i  $K_{NH_4,A}$  były wyższe od wartości domyślnych w ASM2d. Wyższe wartości  $K_{NH_4,A}$  wynikają z ograniczenia dyfuzji powodowanej niską turbulencją i dużymi kłaczkami osadu czynnego [9]. W przypadku  $K_{PO_4,A}$  wartość współczynnika została zmniejszona z 0,01 do 0,001 mg P/dm<sup>3</sup>. Zmniejszenie wartości  $K_{PO_4,A}$  było konieczne, aby prognozować wyższe szybkości nityfikacji przy bardzo niskich stężeniach  $PO_4-P$ , które okresowo obserwowane są w strefie tlenowej bioreaktora w skali pełnotechnicznej [17]. Kalibracja procesu denityfikacji została przeprowadzona w oparciu o wyniki „konwencjonalnych” pomiarów SDN oraz wyniki pomiarów SDN w testach dwufazowych, zmieniając stałą szybkości tempa wzrostu heterotrofów ( $\mu_H$ ) i stałą szybkości hydrolizy ( $k_{hyd}$ ). W testach dwufazowych proces denityfikacji skalibrowany został dodatkowo za pomocą współczynnika redukcji anoksydacyjnego wzrostu PAO ( $\eta_{NO_3,PAO} = 0,5$ ). Wartość tego współczynnika została zmniejszona w stosunku do wartości domyślnej (0,6). Uwalnianie fosforanów skalibrowano za pomocą pięciu parametrów: stałej szybkości magazynowania PHA  $q_{PHA}$ , stałej nasycenia dla PAO w odniesieniu do produktów fermentacji  $K_{SA,PAO}$ , stałej nasycenia dla PAO w odniesieniu do polifosforanów  $K_{PP}$ , współczynnika redukcji hydrolizy beztlenowej  $\eta_{re}$  oraz stałej nasycenia  $K_X$  dla ChZT w zawiesinie. Za wyjątkiem  $K_X$ , wartości tych współczynników zostały zmniejszone w porównaniu do wartości domyślnych w ASM2d. Pobór fosforanów został skalibrowany przy użyciu trzech parametrów: stałej szybkości magazynowania polifosforanów  $q_{PP}$ , współczynnika inhibicji magazynowania polifosforanów  $K_{IPP}$  oraz stałej nasycenia  $K_{PHA}$  dla PHA. Należy podkreślić, że zmienione wartości  $q_{PHA}$  i  $q_{PP}$  były znacznie wyższe niż wartości domyślne tych parametrów w ASM2d. Wartość

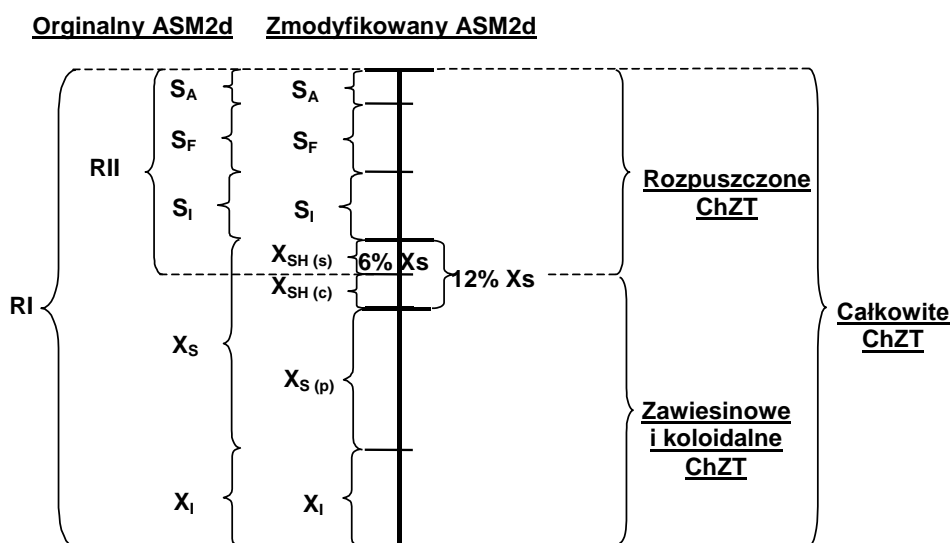
$q_{PHA}$  wynosząca 6/d mieści się w zakresie wartości 6–8/d podawanych w literaturze [13]. W przypadku poboru fosforanów wyższa szybkość procesu, wynikająca z podwyższonej wartości  $q_{PP}$ , ograniczona została poprzez podniesienie wartości współczynnika inhibicji dla magazynowania fosforanów  $K_{IP}$  oraz stałej nasycenia  $K_{PHA}$  dla PHA. Podobnie jak w przypadku procesu nityfikacji, ograniczenie szybkości procesu poboru fosforanów powodowane bardzo niskim stężeniem  $PO_4\text{-P}$  i  $NH_4\text{-N}$  wyeliminowane zostało poprzez ustalenie wartości stałej nasycenia  $K_{NH_4,PAO}$  dla  $NH_4\text{-N}$  i  $K_{PO_4,PAO}$  dla  $PO_4\text{-P}$  odpowiednio na poziomie  $0,01 \text{ mg N/dm}^3$  oraz  $0,001 \text{ mg P/dm}^3$ .



Rys. 5. Przykładowa symulacja komputerowa zdolności predykcyjnych modelu ASM2d w oparciu o wyniki pomiarów terenowych w bioreaktorze MUCT oczyszczalni „Wschód” w Gdańsku [28]

Drugi etap badań związanych z modelowaniem obejmował opracowanie i wdrożenie nowego modelu (modyfikacji ASM2d) w pakiecie symulacyjnym GPS-X wersja 5.02 (Hydromantis, Kanada) [10]. Wyniki badań laboratoryjnych testów SPT ze ściekami oczyszczonymi mechanicznie (bez podczyszczania) zostały wykorzystane do wykonania optymalizacji parametrów metodą simpleksu (Nelder-Mead) w zmodyfikowanym modelu ASM2d. Wyniki badań Mąkini i Czerwionki [15] posłużyły do oszacowania ilości nowego składnika  $X_{SH}$  w zmodyfikowanym modelu ASM2d. Opierając się na podziale frakcji ChZT, zaproponowanym przez Melcera i in. [18], ustalono średnią wartość frakcji koloidalnej/rozpuszczonej ( $X_{SH(C/S)} = 12\% X_S$ ) dla testów SPT ze ściekami oczyszczonymi mechanicznie (bez podczyszczania) zgodnie z rysunkiem 5.

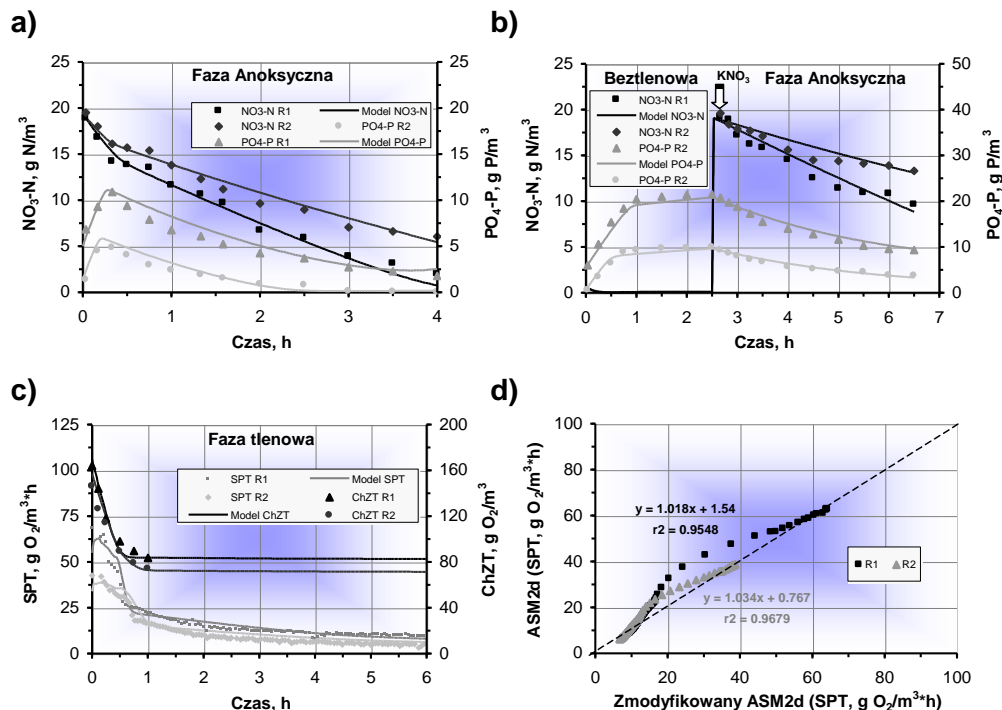
W zmodyfikowanym modelu, symulacje po zmianie trzech wybranych parametrów (z pięciu początkowych): stałej szybkości hydrolizy ( $k_{hyd}$ ) dla  $X_S$ , stałej szybkości hydrolizy ( $k_{hyd,r}$ ) dla  $X_{SH}$ , współczynnika saturacji hydrolizy ( $K_x$ ) dla  $X_S$  najlepiej odwzorowywały wyniki badań empirycznych, generując najmniejszy błąd względny. Parametry te zostały automatycznie skalibrowane za pomocą modułu „Optimizer” w programie GPS-X dla pozostałych serii doświadczalnych (w okresie zimowym, letnim, wiosennym) wykonanych w oczyszczalni „Wschód” w Gdańsku. Ostatecznie przyjęto średnie wartości trzech w/w parametrów kinetycznych. Z kolei dla pozostałych współczynników kinetycznych w nowym modelu ( $K_{xr}$ ,  $\eta_{NO_3,hyd,r}$ ) przyjęto wartości odpowiadające współczynnikom określonym przez oryginalny model ASM2d [3].



Rys. 6. Podział frakcji ChZT w oryginalnym i zmodyfikowanym ASM2d z uwzględnieniem nowej zmiennej  $X_{SH}$  w oparciu o koncepcję Orhona i in. [22]

Współczynniki stechiometryczne,  $Y_H$  i  $Y_{PAO}$ , zostały ustalone w oparciu o wyniki testów szybkości poboru tlenu. W przypadku próbki z podczyszczonymi ściekami metodą koagulacji-flokulacji, niezbędne było poszukiwanie wartości frakcji rozpuszczalnej. W celu jej dopasowania do wyznaczonych wcześniej współczynników kinetycznych i stechiometrycznych w zmodyfikowanym modelu ASM2d, wykonano symulacje dla testów SPT ze ściekami oczyszczonymi mechanicznie. Ostatecznie średnia wartość  $X_{SH(s)}$  wyniosła 6% frakcji  $X_S$  dla wszystkich przeprowadzonych serii testów (rys. 5). Następnie, dokonano porównania zdolności predykcyjnych oryginalnego i zmodyfikowanego modelu ASM2d dla porównania pozostałych testów SDN, SUP i anoksydacyjnego/tlenowego SPP. Na rysunku 6 a-d przedstawiono przykładowe

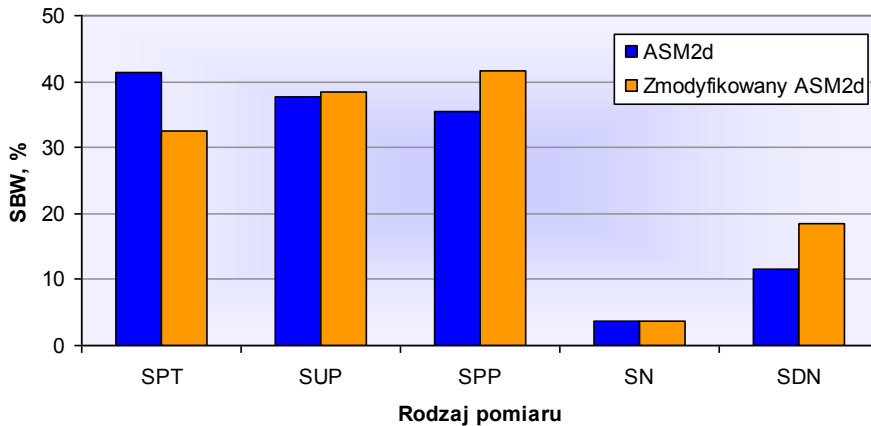
wyniki modelowania matematycznego testów laboratoryjnych SDN, SPT, SUP i SPP<sub>ANOX</sub> oraz odchylenia między oryginalną a zmodyfikowaną wersją ASM2d względem SPT po optymalizacji wykonanych w programie GPS-X.



Rys. 7. Przykładowa symulacja komputerowa zdolności predykcyjnych modelu ASM2d i jego modyfikacji w oparciu o wyniki testów laboratoryjnych (a) SDN, (b) SUP i anoksyjnego SPP (c) SPT, (d) odchylenia między oryginalną a zmodyfikowaną wersją ASM2d względem SPT po optymalizacji

Zdolności predykcyjne oryginalnego i zmodyfikowanego modelu ASM2d potwierdzone zostały obliczeniami średnich błędów względnych (ŚBW). Zmodyfikowany model ASM2d lepiej prognozował zmiany ChZT i poboru tlenu podczas testów laboratoryjnych SPT. Dla porównania, wartości błędów symulacji testów SPT ze ściekami oczyszczonymi mechanicznie oraz po koagulacji i flokulacji dla OŚ w Gdańsku wyniosły kolejno dla oryginalnego ASM2d i jego modyfikacji (18,9–45,8% i 11,8–30,3%). Natomiast procesy SUP, SN i poboru ChZT wykazywały niewielkie różnice pomiędzy mierzonymi i prognozowanymi przez oba modele wynikami badań w obu równoległych próbkach ścieków. W przypadku symulacji procesu jednostkowego SDN, podczas obu testów (konwencjonalnego SDN oraz SUP i anoksyjnego SPP) ze ściekami oczyszczonymi mechanicznie oraz po koagulacji i flokulacji różnica

między średnimi wartościami błędu względnego (ŚBW) była nawet 6% wyższa dla zmodyfikowanego modelu ASM2d (rys. 7).



Rys. 8. Porównanie zdolności predykcyjnych modelu ASM2d i jego modyfikacji w oparciu o wyniki wybranych procesów biochemicznych wykonanych podczas testów laboratoryjnych dla OŚ w Gdańsku

#### 4. WNIOSKI

Uzyskane wyniki badań pozwoliły szerzej wyjaśnić czy związki  $X_s$ , które w znacznych ilościach występują w ściekach, mogą wpłynąć na efektywne usuwanie związków biogenych i zrekomensować niedobory  $S_s$ . Kontynuowanie badań w pełnej skali przy wykorzystaniu modeli osadu czynnego i symulacji komputerowych może również dać istotną odpowiedź na pytanie, czy strącanie chemiczne w celu usunięcia ze ścieków związków koloidalnych i zawiesinowych, jest korzystne dla prawidłowego przebiegu procesów biochemicznych w komorze osadu czynnego. Wpływ koloidalnych i zawiesinowych związków organicznych ma istotne znaczenie dla optymalizacji chemicznego strącania oraz sedymentacji w osadnikach wtórnych, tj. dla osiągnięcia właściwej równowagi, pomiędzy efektywnością usuwania związków biogenych (zwłaszcza N, P) w bioreaktorze, a produkcją biogazu w komorze fermentacyjnej.

Ponadto wyniki części doświadczalnej tych badań pozwoliły na uzyskanie kompleksowej bazy danych do kalibracji i oceny zdolności predykcyjnych modeli dynamicznych procesu hydrolizy. Wykorzystując koncepcję tzw. „dwustopniowej” hydrolizy opracowano nowy model matematyczny jako rozszerzenie ASM2d. W tym

modelu zastosowano nową zmienną (substrat szybko ulegający hydrolizie,  $X_{SH}$ ) i trzy dodatkowe procesy – hydroliza z  $X_{SH}$  w warunkach tlenowych, anoksycznych i bez-tlenowych. Wyniki uzyskane podczas optymalizacji parametrów na podstawie konwencjonalnych testów SPT wykazały, że stałe szybkości hydrolizy ( $k_{hyd}$  i  $k_{hyd,r}$ ) w modelu dwustopniowym hydrolizy wynosiły odpowiednio 2,0 i 10  $d^{-1}$ . Natomiast w przypadku stałej szybkości hydrolizy w modelu jednostopniowym wartość ta wynosiła 2,5  $d^{-1}$  w ASM2d. W porównaniu z oryginalnym ASM2d, nowy model lepiej prognozował szybkość poboru tlenu podczas konwencjonalnych testów SPT w badanej oczyszczalni ścieków w Gdańsku. Średnia wartości błędu względnego (ŚBW) wynosiła odpowiednio 19,0% i 29,3% (oryginalny ASM2d) oraz 13,4% i 20,4% (zmodyfikowany ASM2d) dla testów ze ściekami oczyszczonymi mechanicznie bez dalszego podczyszczenia oraz po koagulacji i flokulacji. Natomiast średnia wartości błędu względnego, mierzonych podczas testów SPT, stężeń związków organicznych wyrażonych w ChZT mieściła się w przedziale (4,0–4,9%). Zdolności prognozowania obu modeli były także porównane dla mierzonych procesów nityfikacji, denityfikacji i biologicznego usuwania fosforu w trakcie testów z użyciem reaktorów nieprzepływowych. Nowy model wykazywał zmienny wpływ na poprawę prognozowania stężeń  $NH_4-N$ ,  $NO_3-N$  i  $PO_4-P$ . Najmniejszą różnicę między średnimi wartościami błędu względnego w przypadku obu modeli, stwierdzono dla SN i SUP odpowiednio (0,3% i 0,6%), zaś największą dla SPP i SDN (5,9% i 6,6%).

#### LITERATURA

- [1] APHA Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 18th ed. American Public Health Association, Washington DC 1992.
- [2] DREWNOWSKI J., *Rola koloidalnych i zawieszinowych związków organicznych w technologii oczyszczania ścieków metodą osadu czynnego z biologicznym usuwaniem związków biogennych*, Inżynieria Morska i Geotechnika, 2014, No. 6, 568–574.
- [3] DREWNOWSKI J., MAKINIA J., *Modeling hydrolysis of slowly biodegradable organic compounds in biological nutrient removal activated sludge systems*, Water Science and Technology, 2013, Vol. 67, No. 9, 2067–2074.
- [4] DREWNOWSKI J., MAKINIA J., *The role of biodegradable particulate and colloidal organic compounds in biological nutrient removal activated sludge systems*, IJEST, 2014, Vol. 11, No. 7, 1973–1988.
- [5] DOLD P.L., EKAMA G.A., MARAIS G.v.R. *The activated sludge process. Part 1 – A general model for the activated sludge process*, Prog. Wat. Tech., 1980, Vol. 12, No. 6, 47–77.
- [6] HENZE M., GRADY C.P.L. Jr, GUJER W., MARAIS G.v.R., MATSUO T., *Activated Sludge Model No. 1. Scientific and Technical Report No.1*, IAWPRC, London 1987.
- [7] HENZE M., MLADENOVSKI C., *Hydrolysis of particulate substrate by activated sludge under aerobic, anoxic and anaerobic conditions*, Water Research, 1991, Vol. 25, 61–64.
- [8] HENZE M., *Characterisation of wastewater for modelling of activated sludge processes*, Water Science and Technology, 1992, Vol. 25, No. 6, 1–15.

- [9] HENZE M., GUJER W., MINO T., VAN LOOSDRECHT M., *Activated Sludge Models ASM1, ASM2d and ASM3*, Scientific and Technical Report No. 9. IWA, London 2000.
- [10] HYDROMANTIS INC. GPS-X 5.0.2. User's Guide and Technical Reference, Hydromantis, Inc., Hamilton, Ontario 2007.
- [11] INSEL G., KARAHAN-GUL O., ORHON D., VANROLLEGHEM P.A., HENZE M., *Important limitations in the modeling of activated sludge: based calibration of the hydrolysis process*, Water Science and Technology, 2002, Vol. 45, No. 12, 23–36.
- [12] ŁAGÓD G., KRUKOWSKI I., WIDOMSKI M., SUCHORAB Z., *Model biodegradacji zanieczyszczeń w kanalizacji grawitacyjnej uwzględniającej wymianę biomasy pomiędzy błoną biologiczną a ściekami*, Materiały konferencyjne ECOPELE, 2010, Vol. 4, No. 1, 153–159.
- [13] MAKINIA J., ROSENWINKEL K.H., SPERING V., *A comparison of two model concepts for simulation of nitrogen removal at a full-scale BNR pilot plant*, J. Env. Eng. ASCE, 2006, Vol. 132, 476–487.
- [14] MAKINIA J., DREWNOWSKI J., SWINARSKI M., CZERWIONKA K., *Internal vs. External (Alternative) Carbon Sources for Denitrification and EBPR Accomplished by a Full-Scale Process Biomass*, Proceedings of the WEF Specialty Conference on Nutrient Removal 2009, Sustainable Treatment Solutions, Washington, D.C., June 28-July 1, 2009; Water Environment Federation: Alexandria, Virginia, 16–30.
- [15] MAKINIA J., CZERWIONKA K., *Przemiany i możliwości usuwania azotu organicznego rozpuszczonego w wielofazowych komorach osadu czynnego*, Raport WERF/45/2007, w ramach programu badawczego Water Environment Research Foundation (WERF) (USA) pt. "Efficient, Cost-Effective Nutrient Removal from Wastewater – Limit of Treatment N Removal Issues", Gdańsk, Potitechnika Gdańska 2009.
- [16] MAMAIS D., JENKINS D., PITT P., *A rapid physical chemical method for the determination of readily biodegradable soluble COD in municipal wastewater*, Water Research, 1993, Vol. 27, 195–197.
- [17] MEIJER S.C.F., VAN LOOSDRECHT M.C.M., HEIJNEN J.J., *Metabolic modeling of full-scale biological nitrogen and phosphorus removing WWTP's*, Water Research, 2001, Vol. 35, 2711–2723.
- [18] MELCER H., DOLD P.L., JONES R.M., BYE C.M., TAKACS I., STENSEL H.D., WILSON A.W., SUN P., BURY S., *Methods for wastewater characterisation in activated sludge modeling*, Water Environment Research Foundation (WERF), Alexandria, VA 2003.
- [19] MORGENROTH E., KOMMEDAL R., HARREMOËS P., *Processes and modeling of hydrolysis of particulate organic matter in aerobic wastewater treatment—a review*, Water Science and Technology, 2002, Vol. 45, No. 6, 25–40.
- [20] ORHON D., COKGOR E.U., *COD fractionation in wastewater characterization—The state of the art*, J. Chem. Tech. Biotech., 1997, Vol. 68, 283–293.
- [21] ORHON D., ATES E., SOZEN S., COKGOR E.U., *Characterization and COD fractionation of domestic wastewaters*, Envir. Pollut., 1997, Vol. 95, 191–204.
- [22] ORHON D., COKGOR E.U., SOZEN S., *Dual hydrolysis model of the slowly biodegradable substrate in activated sludge*, Bio. Tech., 1998, Vol. 12, No. 10, 737–741.
- [23] ORHON D., COKGOR E.U., SOZEN S., *Experimental basis for the hydrolysis of slowly biodegradable substrate in different wastewaters*, Water Science and Technology, 1999, Vol. 39, No. 1, 87–95.
- [24] PAGILLA K.R., URGUN-DEMIRTAS M., CZERWIONKA K., MAKINIA J., *Nitrogen speciation in the wastewater treatment plant influents and effluents—the US and Polish case studies*, Water Science and Technology, 2008, Vol. 57, No. 10, 1511–1517.
- [25] SAHLSTEDT K.E., AUROLA A.M., FRED T., *Practical modelling of a large activated DN-process with ASM3*, [w]: Proceedings of the 9<sup>th</sup> IWA Specialized Conference on Design, Operation



- and Economics of Large Wastewater Treatment Plants, pod red. I. RUZICKOVA I J. WANNER, 1-4 September 2003, Prague 2003, 141–148.
- [26] SWINARSKI M., MAKINIA J., CZERWIONKA K., CHRZANOWSKA M., DREWNOWSKI J., *Comparison of the Effects of Conventional and Alternative External Carbon Sources for Enhancing of the Denitrification Process*, Water Environ. Res., 2009, Vol. 81, No. 9, 896–906.
- [27] SWINARSKI M., MAKINIA J., CZERWIONKA K., CHRZANOWSKA M., *Industrial wastewater as an external carbon source for optimization of nitrogen removal at the “Wschód” WWTP in Gdańsk (Poland)*, Water Science and Technology, 2009, Vol. 59, No. 1, 57–64.
- [28] SWINARSKI M., MAKINIA J., CZERWIONKA K., CHRZANOWSKA M., DREWNOWSKI J., *Modeling external carbon addition in combined N-P activated sludge systems with an extension of the activated sludge models*, Water Environment Research, 2012, Vol. 84, No. 8, 646–655.
- [29] WANNER J., *Activated sludge population dynamics*, Water Science and Technology, 1994, Vol. 30, No. 11, 159–170.

#### MATHEMATICAL MODELLING HYDROLYSIS OF SLOWLY BIODEGRADABLE SUBSTRATE IN CASE STUDY OF KINETICS BIOCHEMICAL PROCESSES ACTIVATED SLUDGE FROM WWTP IN GDANSK

The aim of this study was to evaluate different concepts of modeling the hydrolysis process using the original and modified version of ASM2d. Batch test results obtained at a large biological nutrient removal (BNR) plant “Wschod” in Gdansk provided an experimental database for comparison of the two model predictions. Both models were compared in terms of their predictions for the most important process rates in BNR activated sludge systems. In comparison with the original ASM2d, the modified model had no or only minor effect on the predicted nitrate utilization rate, phosphate release rate and anoxic/aerobic phosphate uptake rate, but better predicted the oxygen uptake rate. The average average relative deviations ARDs were 19.0 and 29.3% (original ASM2d) vs. 13.4 and 20.4% (modified ASM2d), respectively, for the settled wastewater without pretreatment and after coagulation–flocculation.

Mariusz DUDZIAK, Edyta BURDZIK-NIEMIEC\*

## WPLYW MATRYCY ŚRODOWISKOWEJ NA UTLENIANIE BISFENOLU A

Wzrost stężenia mikrozanieczyszczeń w środowisku wodnym stwarza konieczność opracowania efektywnych metod ich eliminacji z różnych strumieni wodnych. W oparciu o coraz częstsze doniesienia w literaturze przedmiotowej dotyczące skuteczności zastosowania różnych technik zaawansowanego utleniania do eliminacji mikrozanieczyszczeń podjęto badania nad oceną efektywności eliminacji bisfenolu A z modelowego odpływu z oczyszczalni ścieków komunalnych w procesie UV i UV/ $TiO_2$ . Uzyskane wyniki badań porównano pod kątem skuteczności rozkładu związku dla wody zdejonizowanej. W przypadku roztworu sporządzonego na bazie wody zdejonizowanej rozkład bisfenolu A był większy w procesie fotolizy, niż w procesie fotokatalizy. Z kolei efektywność eliminacji bisfenolu A w procesie fotokatalizy zależała od składu fizykochemicznego oczyszczanego roztworu. Stopień rozkładu bisfenolu A był wyższy w przypadku odpływu modelowego, niż określono dla roztworu przygotowanego na bazie wody zdejonizowanej. Prawdopodobnie związane jest to z obecnością w odpływie modelowym substancji nieorganicznych, które wspomagają proces fotokatalizy.

### 1. WPROWADZENIE

Ze względu na niewielką podatność na biodegradację, mikrozanieczyszczenia występujące w wodzie i ściekach (związki fenolowe, niebiodegradowalne związki chlorowcoorganiczne, pestycydy, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne WWA, środki powierzchniowo czynne, farmaceutyki) nie są kompletnie usuwane przy zastosowaniu standardowych metod oczyszczania wód i ścieków. Wzrost świadomości społecznej odnośnie występowania problemu zanieczyszczenia wód, jak i również zagrożeń bezpośrednio związanych z tym zjawiskiem, wpłynął na wzrost zainteresowania nowymi rozwiązaniami technologicznymi, w tym procesami zaawansowanego utleniania (z ang. *Advanced Oxidation Processes* AOPs). Do

---

\* Politechnika Śląska, Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, Konarskiego 18, 44-100 Gliwice.

wymienionych procesów zaliczamy fotolizę, ozonowanie oraz procesy złożone  $O_3/H_2O_2$ ,  $Fe^{2+}/H_2O_2$ ,  $UV/H_2O_2$ ,  $UV/O_3$  lub  $UV/TiO_2$ . AOPs umożliwiają wytwarzanie rodników hydroksylowych w ilości zapewniającej skuteczne oczyszczenie strumieni wodnych [1-8]. Wymienione rodniki hydroksylowe posiadają bardzo wysoki potencjał redoks (2,8 V), co umożliwia im szybkie i nieselektywne utlenianie toksycznych i trudnobiodegradowalnych związków organicznych [9].

Podstawowym jednostkowym procesem stosowanym w zakresie AOPs jest proces fotolizy (UV) [10]. Polega on na oddziaływaniu naturalnych promieni (np. słonecznych) lub sztucznych promieni elektromagnetycznych na docelową cząsteczkę, w wyniku czego następuje szereg reakcji prowadzących do powstania produktów pośrednich, które następnie ulegają pełnej lub częściowej mineralizacji [3]. Jednakże efektywność procesu fotolizy wyraźnie zależy od rodzaju usuwanego mikrozanieczyszczenia. Badania Esplugass'a i in. przedstawione w pracy [11] wykazały, że stopień usunięcia wybranych farmaceutyków na drodze bezpośredniej fotolizy jest w zakresie od 5% dla karbamazepiny (lek psychotropowy) do 91% dla kwasu klofibrowego (lek stosowany w terapii zaburzeń lipidowych). Jak donoszą Neamtu i in. [12] w przypadku bisfenolu A, który jest typowym związkiem o pochodzeniu przemysłowym fotoliza praktycznie jest nieskuteczna. Prowadzi do rozkładu bisfenolu A na poziomie ok. 8%. Jednakże po zmianie warunków prowadzenia procesu tj. zamiany lampy niskociśnieniowej rtęciowej (moc lampy 15 W) na lampę metalohalogenkową (moc 250 W) możliwa jest eliminacja bisfenolu A na poziomie 40% [13]. Wyniki tych eksperymentów wskazują na selektywność procesu fotolizy oraz na zależność efektywności procesu od właściwego doboru źródła promieniowania.

Według prac wielu autorów [14, 15] zastosowanie tlenku tytanu podczas procesu fotolizy podnosi efektywność usuwania mikrozanieczyszczeń w znaczącym stopniu, w porównaniu do zastosowania tego procesu w układzie pojedynczym. Z badań Sakkas'a i in. [16] wynika, że stężenie salbutamalu (związku należącego do grupy farmaceutyków) w procesie fotokatalizy prowadzonym przy użyciu  $TiO_2$  w stężeniu  $500 \text{ mg/dm}^3$  po 30 minutowym czasie naświetlania obniżyło się o około 90%. Skuteczność procesu fotokatalizy zależy od obecności w roztworze wysokocząsteczkowych substancji organicznych, które konkurencyjnie podlegają fotokatalitycznemu utlenianiu pełniąc rolę tzw. „zmiatacza” wysokoaktywnych rodników  $OH^\cdot$  [7-8]. Ponadto absorbują światło oraz mogą wchodzić w dodatkowe reakcje z usuwanymi mikrozanieczyszczeniami. Zjawiska te zostały opisane przez Chen'a i in. w pracy [8].

W oparciu o powyższe informacje w ramach niniejszej pracy podjęto badania nad oceną efektywności rozkładu bisfenolu A z odpływu z oczyszczalni ścieków komunalnych w procesie UV oraz  $UV/TiO_2$ . Przedmiotem badań był odpływ modelowy zawierający substancje nieorganiczne i organiczne (opcjonalnie).

Uzyskane wyniki badań porównano pod kątem skuteczności rozkładu bisfenolu A dla wody zdejonizowanej.

## 2. MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

### 2.1. PROCES FOTOLIZY (UV) I FOTOKATALIZY (UV/TiO<sub>2</sub>)

Oczyszczaniu w procesie fotolizy oraz fotokatalizy poddano roztwory sporządzone na bazie wody zdejonizowanej, odpływ modelowy zawierający substancje organiczne jak i nieorganiczne oraz odpływ modelowy zawierający wyłącznie substancje nieorganiczne z dodatkiem bisfenolu A w stałym stężeniu 500 µg/dm<sup>3</sup>. Charakterystyka fizyko-chemiczna badanych roztworów została przedstawiona w tabeli 1.

Tabela 1. Charakterystyka fizyczno-chemiczna badanych roztworów zawierających bisfenol A

Oczyszczany roztwór	pH*	Przewodność właściwa, µS/cm	Absorbancja (UV <sub>254</sub> ), 1/cm
Woda zdejonizowana	7,0	0,518	0,000
Odpływ modelowy zawierający substancje organiczne i nieorganiczne		0,793	0,055
Odpływ modelowy zawierający substancje nieorganiczne		0,522	0,005

\*korygowano roztworem HCl o stężeniu 0,1 mol/dm<sup>3</sup> lub roztworem NaOH 0,1 mol/dm<sup>3</sup>

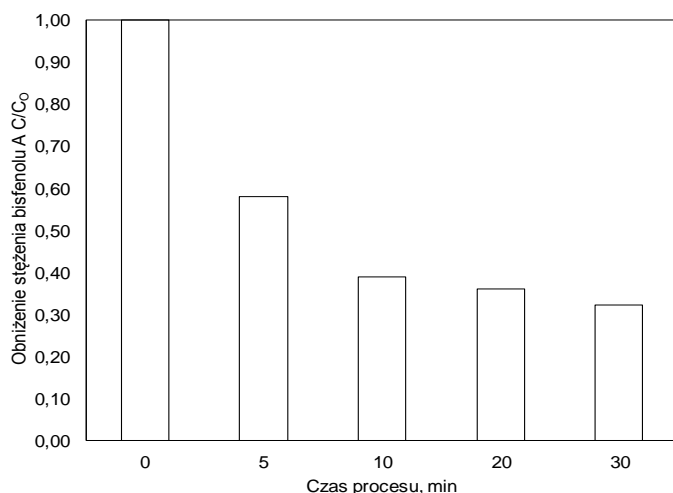
Odpływ modelowy zawierający substancje organiczne i nieorganiczne sporządzono na bazie bulionu suchego odżywczego, peptonu kazeinowego, NH<sub>4</sub>Cl, NaCl, CaCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> oraz KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. Z kolei drugi z badanych odpływów został sporządzony bez dodatku substancji organicznych. Odczyn roztworów korygowano roztworem kwasu solnego (HCl) o stężeniu 0,1 mol/dm<sup>3</sup> lub roztworem wodorotlenku sodu (NaOH) 0,1 mol/dm<sup>3</sup>. Procesy utleniania prowadzono w temperaturze 20°C w reaktorze porcjowym firmy Heraeus (Warszawa, Polska) ze średniociśnieniową lampą zanurzeniową o mocy 150 W. Fotolizę prowadzono w sposób ciągły przez 30 minut, natomiast proces fotokatalizy przez 60 minut. Jako katalizator zastosowano komercyjny dwutlenek tytanu firmy Degussa oznaczony symbolem P25. Dawka dwutlenku tytanu wynosiła 100 mg TiO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>.

## 2.2. OZNACZANIE BISFENOLU A

Bisfenol A oznaczano z użyciem ekstrakcji do fazy stałej SPE oraz analizy chromatograficznej HPLC z detekcją UV. Do ekstrakcji wykorzystano kolumnienki Supelclean™ ENVI-18 (objętość 6 cm<sup>3</sup> i 1,0 g fazy) firmy Supelco. Złoże kolumnienki przed ekstrakcją kondycjonowano acetonitrylem (5 cm<sup>3</sup>) i metanolem (5 cm<sup>3</sup>), a następnie przepłukano wodą zdejonizowaną (5 cm<sup>3</sup>). Wydzielone związki eluowano mieszaniną acetonitrylu z metanolem (40/60, v/v) o objętości 1 cm<sup>3</sup>. Do analizy jakościowej ekstraktu wykorzystano system analityczny HPLC firmy Varian (detektor UV, długośćfali 235 nm). Rozdział chromatograficzny przeprowadzono na kolumnie Microsorb 100 C18 o długości 25 cm, średnicy 4,6 mm oraz uziarnieniu 5 μm. Jako fazę ruchomą stosowano acetonitryl firmy POCH.

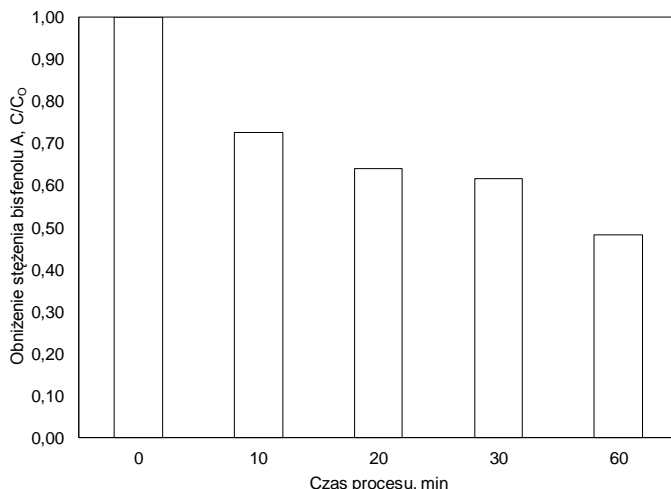
## 3. WYNIKI I DYSKUSJA

Na rysunku 1 przedstawiono zależność pomiędzy czasem naświetlania, a obniżeniem stężenia bisfenolu A w procesie fotolizy dla roztworu wody zdejonizowanej. Określono, że stężenie bisfenolu A obniżało się wraz z narastającym czasem naświetlania. Największe obniżenie stężenia związku zaobserwowano w początkowym czasie naświetlania, w zakresie od 0 do 10 minut. Następnie, pomimo dalszego naświetlania roztworu stężenie badanego związku obniżyło się w niewielkim stopniu.



Rys. 1. Obniżenie stężenia bisfenolu A w procesie fotolizy dla wody zdejonizowanej

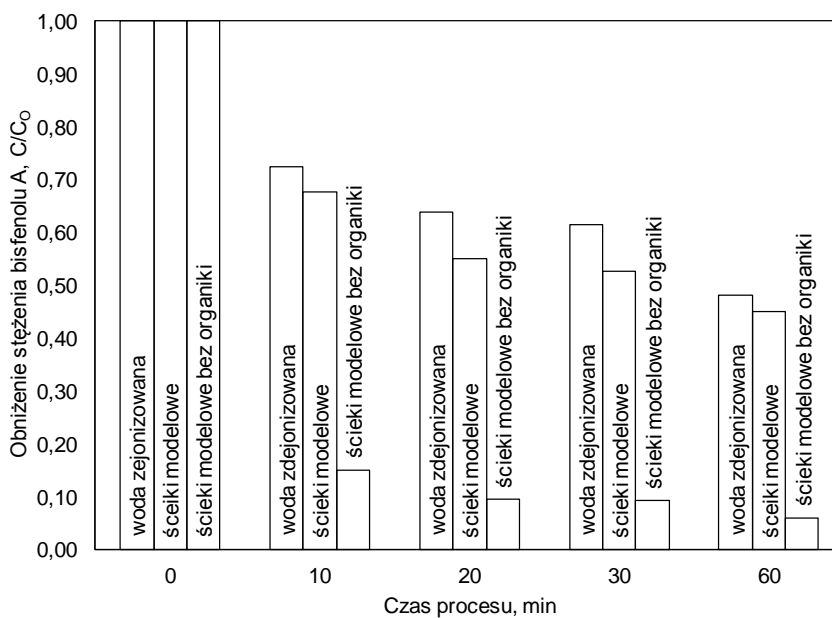
W kolejnym etapie badań przed naświetlaniem wprowadzono do roztworu katalizator  $\text{TiO}_2$  (dawka  $100 \text{ mg/dm}^3$ ). Wyniki badań przedstawiono na rysunku 2. Wraz z czasem naświetlania obserwowano obniżenie stężenia związku w roztworze. W konsekwencji po 60 minutach trwania eksperymentu zaobserwowano, że stopień obniżenia stężenia bisfenolu A wynosił ok. 50%. Wyniki te dowodzą, że proces fotokatalizy ( $\text{UV/TiO}_2$ ) nie zawsze umożliwia osiągnięcie kompletnego rozkładu mikrozanieczyszczeń. W swojej pracy Esplugas i in. [11] również nie zaobserwowali efektu synergicznego działania różnych procesów utleniania. Autorzy stwierdzili, że żadna z zastosowanych przez nich kombinacji procesów utleniania ( $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{UV/O}_3$  i  $\text{O}_3/\text{UV/H}_2\text{O}_2$ ) nie zwiększyła szybkość rozkładu fenolu. Efektywność procesu jest zatem uwarunkowana wieloma czynnikami, takimi jak na przykład odczyn, skład roztworu czy właściwości fizyko-chemiczne samego reagenta [17]. W przypadku fotokatalicznego utleniania istotna jest również dawka katalizatora.



Rys. 2. Obniżenie stężenia bisfenolu A w procesie fotokatalizy dla wody zdejonizowanej

W dalszej kolejności badano wpływ matrycy środowiskowej na obniżenie stężenia bisfenolu A w procesie fotokatalizy (rys. 3). W przypadku zarówno modelowego odpływu z dodatkiem i bez substancji organicznych dla każdego rozpatrywanego punktu czasowego stopień rozkładu bisfenolu A był wyższy niż w przypadku roztworu przygotowanego na bazie wody zdejonizowanej. Dla przykładu po 20 minutach trwania procesu stężenie badanego związku obniżyło się o ok. 90% w przypadku modelowego odpływu, który nie zawierał substancji organicznych, około 60% dla modelowego odpływu zawierającego substancje organiczne, a dla roztworu przygotowanego na bazie wody zdejonizowanej wartość ta nie przekraczała

40%. Jak już wspomniano wcześniej, według Chen i in. [8] skuteczność procesu fotokatalizy uwarunkowana jest między innymi obecnością w roztworze wysokocząsteczkowych substancji organicznych, które konkurencyjnie podlegają fotokatalitycznemu utlenianiu pełniąc rolę tzw. „zmiatacza” wysokoaktywnych rodników OH<sup>•</sup>. Dodatkowo związki te absorbują światło i mogą tworzyć kompleksy z usuwanymi mikrozanieczyszczeniami. Głównie ostatnie z wymienionych zjawisk może wpływać na zwiększenie skuteczności tego procesu. Dowiedziono również, że wpływ na przebieg fotokatalitycznego rozkładu substancji aktywnych biologicznie ma obecność substancji nieorganicznych [18]. Zazwyczaj wspomagają one efektywność procesu. Powyższe informacje tłumaczą zaobserwowane w ramach pracy wyższe stopnie usunięcia badanego związku podczas fotokatalitycznego utleniania odpływu modelowego z i bez dodatku substancji organicznych w porównaniu do roztworu przygotowanego na bazie wody zdejonizowanej. Chociaż należy podkreślić, że zjawiska zachodzące podczas fotokatalitycznego utleniania mikrozanieczyszczeń mają złożony przebieg.



Rys. 3. Wpływ czasu naświetlania na obniżenie stężenia bisfenolu A w procesie fotokatalizy badanych roztworów

## 4. WNIOSKI

W oparciu o przeprowadzone badania dotyczące eliminacji bisfenolu A w procesach utleniania wykazano, że istotny jest wpływ zarówno rodzaju procesu jak i matrycy środowiskowej. W przypadku roztworu sporządzonego na bazie wody zdejonizowanej rozkład związku był większy, niż w procesie fotokatalizy. Z kolei porównując fotokatalizę dla różnych matryc stwierdzono, że substancje nieorganiczne wspomagają efektywność badanego procesu. Należy jednak podkreślić, że skuteczność fotokatalizy zależy od wielu czynników i zjawisk występujących w trakcie realizacji tego procesu.

## LITERATURA

- [1] GLAZE W.H, KANG J.W, CHAPIN D.H, *Ozone Science and Engineering*, 9, 1987, 335–342.
- [2] SARITHA P, APARNA C, HIMABINDU V, ANJANEYULU Y., *Journal of Hazardous Materials* 149, 2007, 609–614.
- [3] HUANG L., JING H., CHENG Z., DONG W., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Volume 251, 2013, 69–77.
- [4] MARTÍNEZ-ZAPATA M., ARISTIZÁBAL C., PEÑUELA G., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Volume 251, 2013, 41–49.
- [5] VELA N., MARTÍNEZ-MENCHÓN M., NAVARRO G., PÉREZ-LUCAS G., NAVARRO S., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 232, 2012, 32–40.
- [6] SANCHES S., LEITÃO C., PENETRA A., CARDOSO V.V., FERREIRA E., BENOLIEL M.J., BARRETO CRESPO M.T., PEREIRA V.J., *Journal of Hazardous Materials*, 192, 2012, 1458–1465.
- [7] KANIOU S, PITARAKIS K, BARLAGIANNI I, POULIOS I., *Chemosphere* 60, 2005, 372–380.
- [8] CHEN L., ZHOU H.Y., DENG Q.Y, *Chemosphere*, 68, 2007, 354–359.
- [9] PERA-TITUS M., GARCÍA-MOLINA V., BAÑOS M.A, GIMENEZ J., ESPLUGAS S., *Environmental*, 47, 2004, 219–256.
- [10] PEREIRA V.J., LINDEN K.G., WEINBERG H.G., *Water Research*, 41, 2007, 4413–4423.
- [11] ESPLUGAS S., GIMENEZ J., CONTRERAS S., PASCUAL E., RODRÍGUEZ M., *Water Research*, 36, 2002, 1034–1042.
- [12] NEAMTU M., FRIMMEL F.H., *Water Research*, 47, 2006, 3745–3750.
- [13] PENG Z., WU F., DENG N., *Environmental Pollution*, 144, 2006, 840–846.
- [14] KANIOU S., PITARAKIS K., BARLAGIANNI I., POULIOS I., *Chemosphere* 60, 2005, 372–380.
- [15] CHATZITAKIS A, BERBERIDOU C, PASPALTSIS I, KYRIAKOU G, SKLAVIADIS T, POULIOS I., *Water Research* 42, 2008, 386–394.
- [16] SAKKAS V.A, CALZA P., MEDANA C., VILLIOTI A.E., BAIOCCHI C., PELIZZETTI E., ALBANIS T., *Environmental* 77, 2007, 135–144.
- [17] GOTTSCHALK C., LIBRA J.A., SAUPE A., *W-ey-VCH*, Weinheim, New York, Brisbane, Singapore, Toronto, 2000.
- [18] XU Y., VIET NGUYEN T., REINHARD M., YEW-HOONG K. GIN, *Chemosphere*, 85, 2011, 790–796.



## THE IMPACT OF ENVIRONMENTAL MATRIX ON BISPHENOL A OXIDATION

The increase of micropollutants concentrations in the aquatic environment necessitates development of effective methods for their elimination from various water streams. This has been reflected by the increasing number of literature reports regarding the efficiency of various advanced oxidation processes used for the abatement of micropollutants. Accordingly, the aim of this study was to assess the removal efficiency of bisphenol A from a simulated municipal wastewater treatment plant effluent by the photolysis (UV) and photocatalysis (UV/TiO<sub>2</sub>) processes. The obtained results were compared in terms of the removal efficiency of the compound from deionized water. In the case of the solution prepared using deionized water decomposition of bisphenol A was greater in the photolysis process than in the photocatalysis process. The efficiency of the elimination of bisphenol A in the photocatalytic process depended on the physico-chemical composition of the treated solution. The degree of decomposition of bisphenol A was higher for the simulated effluent than for the solution in deionized water. This is probably related to the presence of inorganic substances in the effluent, which support the photolysis.

Ewa GALAS\*

## **PROCES DEFOSFATACJI DENITRYFIKACYJNEJ**

Przez wiele lat uważano, że bakterie defosfatacyjne mogą rosnąć i nadmiarowo gromadzić fosfor jedynie w warunkach beztlenowo-tlenowych. Dopiero w latach 80 XXw. odkryto, że w warunkach braku tlenu rozpuszczonego, a przy obecności azotanów bakterie zdolne do nadmiarowego akumulowania fosforanów jednocześnie usuwają azot i fosfor, a proces ten nazwano defosfatacją denitryfikacyjną. Z uwagi na korzyści jakie niesie symultaniczne usuwanie fosforu i azotu proces ten stanowi ciekawą alternatywę dla drogiej metod chemicznych oraz tlenowych metod biologicznych.

### **1. WSTĘP**

Proces wzmożonej biologicznej defosfatacji jest jedną z najpopularniejszych metod usuwania związków fosforu ze ścieków. Przez wiele lat uważano, że mikroorganizmy defosfatacyjne – bakterie PAO (ang. Phosphate Accumulating Microorganisms) mogą wzrastać i gromadzić fosfor w postaci wewnątrzkomórkowych ziaren polifosforanów jedynie w warunkach tlenowych. Dopiero w latach 80 ubiegłego wieku zaobserwowano, że jeśli w warunkach braku tlenu rozpuszczonego w oczyszczalni ścieków wystąpią azotany bakterie zdolne do nadmiarowego akumulowania fosforanów mogą wykorzystać je, jako akceptor elektronów w procesie utleniania kwasu poli- $\beta$ -hydroksymasłowego (PHB). Wykryto również, że w warunkach, beztlenowo-anoksydacyjnych możliwe jest równoczesne usuwanie fosforu i azotu poprzez redukcję azotanów do azotu gazowego przez denitryfikujące bakterie akumulujące polifosforany tzw. bakterie dPAO (ang. Denitrification Phosphate Accumulating Microorganisms). Odkrycie możliwości symultanicznego usuwania azotu i fosforu w procesie denitryfikacji defosfatacyjnej zapoczątkowało badania nad oceną ilościową bakterii

---

\* Politechnika Wroclawska, Wydział Inżynierii Środowiska, Zakład Biologii Sanitarnej i Ekotechniki, ul. Wyb. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław.

zdolnych do akumulacji ortofosforanów w warunkach anoksydacyjnych bytujących w osadzie czynnym [5, 6, 8].

## 2. DENITRYFIKUJĄCE BAKTERIE DEFOSFATACYJNE

Denitryfikujące bakterie defosfatacyjne są mikroorganizmami zdolnymi do nadmiarowego gromadzenia związków fosforu w naprzemiennych warunkach beztlenowo-anoksydacyjnych. Bakterie te posiadają zdolność do symultanicznego usuwania fosforu i azotu poprzez wykorzystanie azotanów lub/ i azotynów, jako akceptora elektronów w procesie utleniania kwasu poli- $\beta$ -hydroksymasłowego (PHB). Zachodzą wówczas dwa powszechnie znane i stosowane procesy defosfatacji biologicznej i heterotroficznej denitryfikacji dysymilacyjnej [1, 7]. W literaturze opisano dwie teorie dotyczące występowania zdolności do nadmiarowego gromadzenia fosforu w warunkach anoksydacyjnych.

Pierwsza teoria według Kernn, Jespersena i Henza zakłada, że w beztlenowo-tlenowych układach oczyszczania ścieków mogą występować dwa typy bakterii akumulujących fosforany:

- pierwszy typ- bakterie wykorzystujące tylko tlen, jako akceptor elektronów oraz
- drugi typ- bakterie wykorzystujące zarówno tlen jak i azotany, jako akceptor elektronów.

Ponadto, Hu i wsp. wskazali trzeci typ mikroorganizmów, dla których oprócz tlenu i azotanów akceptorem elektronów mogą być również azotyny[8].

Druga teoria głosi, że jest to jedna populacja bakterii, w której w zależności od panujących warunków występują różne poziomy indukcji aktywności denitryfikacyjnej. W przypadku, gdy bakterie rozwijają się w naprzemiennych warunkach beztlenowo-tlenowych, aktywność denitryfikacyjna jest niska albo zerowa. Natomiast, gdy występują w warunkach beztlenowo-anoksydacyjnych (nigdy nie występują warunki tlenowe) ich aktywność denitryfikacyjna jest największa.

Badacze Jorgensena i Pauli potwierdzili słuszność drugiej teorii i udowodnili, że możliwe jest usuwanie ze ścieków azotu i fosforu przez te same bakterie. Na podstawie przeprowadzonych badań za najbardziej aktywne w usuwaniu fosforu bakterie denitryfikacyjne uznali bakterie z rodzaju *Pseudomonas*. Lacko i wsp. oraz Shi i Lee doszli do podobnych wniosków. Za najbardziej aktywne denitryfikujące bakterie defosfatacyjne uznali mikroorganizmy z rodzaju *Serratia* i *Vibrio*. Ponadto Shi i Lee wyizolowali i zidentyfikowali potencjalne dPAO: *Brachymonas sp.*, *Pseudomonas stutzeri*, *Pseudomonas pseudoalcaligenes*, *Ochrobactrum sp.* i *Paracoccus denitrificans*. Przeprowadzone badania przez Tsunedy i wsp. wykazały, że bakterie z rodzaju *Rhodocyclus* posiadają zdolność do atoksycznego poboru fosforu. Badacze wykorzystując techniki inżynierii genetycznej zidentyfikowali następujące szczepy bakterii

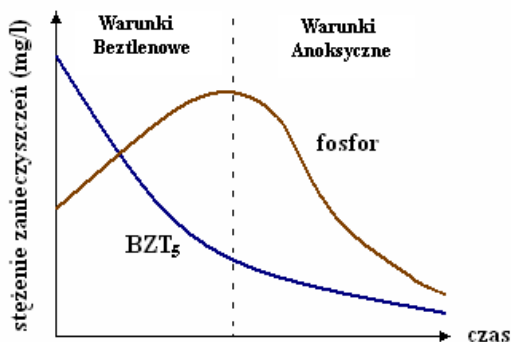
dPAO należące do rodzaju *Rhodocyclus*: *Thauera mechernichensis* i *Azoarcus toluitycus* [2].

Przeprowadzone badania przez Zeng i wsp. na dwóch reaktorach typu SBR pracujących w układzie beztlenowo-tlenowym (KB-KT) oraz beztlenowo-anoksyicznym (KB-KA) wykazały, że dominujące bakterie należą do rodzaju *Accumulibacter*. W reaktorze pracującym w układzie KB-KT *Accumulibacter* stanowiły 41% całej populacji bakterii, zaś w układzie KB-KA 38%. Podobne wyniki uzyskali Ahn i wsp. [4].

Jednakże izolacja czystych szczepów bakterii dPAO za pomocą metod hodowlanych często kończy się niepowodzeniem, albo wyizolowane z osadu czynnego kultury wykazują inne „zachowania” od obserwowanych w hodowlach mieszanych. Obiecujące wydają się metody analizy mikrobiologicznej oparte na biologii molekularnej, które umożliwiają badania i identyfikację bakterii bez konieczności ich izolacji. Ponadto, charakteryzują się one dużą czułością i powtarzalnością oraz nie są uzależnione od hodowli mikroorganizmów na podłożach mikrobiologicznych, co pozwala na przyspieszenie procedury badawczej [3].

## 2.1. PROCES DEFOSFATAcji DENITRYFIKACYJNEJ

Proces defosfatacji denitryfikacyjnej jest połączeniem dwóch powszechnie stosowanych i realizowanych w istniejących oczyszczalniach ścieków procesów: defosfatacji biologicznej i heterotroficznej denitryfikacji dysymilacyjnej. Proces defosfatacji denitryfikacyjnej prowadzony jest przez wyspecjalizowaną grupę mikroorganizmów tzw. bakterii dPAO stanowiącą część wszystkich bakterii zdolnych do nadmiernego gromadzenia fosforu wewnątrz komórek w postaci ziaren polifosforanowych. Proces defosfatacji denitryfikacyjnej prowadzony jest w naprzemiennych w runkach beztlenowo-anoksyicznych.



Rys. 1. Przebieg biologicznego usunięcia fosforu w wyniku nadmiernego pobierania [9]

W warunkach beztlenowych, jak wszystkie bakterie PAO, denitryfikujące bakterie defosfatacyjne magazynują wewnątrz swoich komórek łatwo przyswajalne związki organiczne w postaci polihydroksyalkanianów (PHA). Energię niezbędną do przeprowadzenia tego procesu czerpią z hydrolizy wewnątrzkomórkowych złogów polifosforanowych. W wyniku hydrolizy powstają ortofosforany, które następnie uwalniane są do ścieków, powodując wzrost ich stężenia (rys. 1). W fazie anoksydacyjnej bakterie dPAO utleniają zgromadzone związki organiczne (PHA) wykorzystując, jako akceptor elektronów azotany lub/i azotyny, które zredukowane są do azotu gazowego. Część wygenerowanej w procesie energii wykorzystywana jest do potrzymania procesów życiowych oraz do syntezy nowej biomasy. Natomiast uzyskany jej nadmiar zużywany jest na pobór fosforanów ze ścieków w celu odbudowy wewnątrzkomórkowych złogów polifosforanów, czemu towarzyszy spadek stężenia ortofosforanów w ściekach (rys.1). Podobnie jak w procesie wzmożonej biologicznej defosfatacji fosfor ostatecznie usuwany jest ze ścieków razem z osadem nadmiernym [1, 4, 5].

## 2.2. CZYNNIKI WPŁYWAJĄCE NA PROCES DEFOSFATACJI DENITRYFIKACYJNEJ

Najważniejszymi parametrami ścieków wpływającymi na wydajność procesu defosfatacji denitryfikacyjnej są: pH, wiek osadu, stężenie azotanów, stosunek ilościowy: N:P i ChZT:N.

Wydajność usuwania fosforanów z komórek bakteryjnych w warunkach beztlenowych zwiększa się wraz ze wzrostem pH (Kuba i wsp.). Jednakże przy pH większym niż 8 następuje wytrącenie się osadu fosforanów. Za optymalne pH procesu defosfatacji denitryfikacyjnej przyjmuje się wartość 7–7,5 [2, 4, 8].

Kolejnym czynnikiem wpływającym na efektywność procesu jest wiek osadu, optymalna wartość tego parametru wynosi 14–15 dób. Badania przeprowadzone przez Penga i wsp. wykazały, że obniżenie wieku osadu do 7 dni skutkuje spadkiem wydajności procesu o ok. 21%.

Na jego wydajność wpływa również stężenie azotanów w warunkach anoksydacyjnych. Mimo, że azotany są niezbędnymi akceptorami elektronów w procesie defosfatacji denitryfikacyjnej ich nadmiar jest niewskazany. Badania przeprowadzone przez Kuba i wsp., wykazały, że za wysokie stężenie azotanów, na poziomie 5–10 mg N-NO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup> hamuje pobór fosforanów. Natomiast, Ahn i wsp. na podstawie uzyskanych wyników stwierdzili, że nawet przy stężeniu 40 mgN-NO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup> akumulacja fosforanów następuje. Jednakże, nie określono jednoznacznie dolnej i górnej granicy stężenia azotanów w ściekach. Rozbieżności w wartości granicznego stężenia azotanów w ściekach wynikają z różnic w adaptacji osadu czynnego do azotanów. Ahn i wsp. prowadzili badania na osadzie pochodzącym z układu typu AO, w którym osad ma kontakt z azotanami, natomiast Kuba i wsp. pracowali na osadzie, który nie miał wcześniej styczności z tym związkiem [2].

Czynnikami determinującymi wysoką efektywność procesu jest stosunek ilościowy N:P, który w ściekach oczyszczanych wynosi 7 oraz ChZT:N równy 3,4 [3, 8].

Dodatkowo, zapewnianie naprzemiennych warunków beztlenowo-anoksydacyjnych sprzyja łatwiejszemu namnażaniu się denitryfikujących bakterii defosfatacyjnych. W celu zmaksymalizowania wydajności procesu, w układach technologicznych pomiędzy komorą beztlenową a anoksydacyjną nie powinna występować komora tlenowa. W przypadku wystąpienia takiego układu, część zmagazynowanych w warunkach beztlenowych substancji zapasowych zostanie utleniona z wykorzystaniem tlenu jako akceptor elektronu, powodując tym samym zmniejszenie ilości wewnątrzkomórkowych substancji zapasowych niezbędnych do usunięcia fosforu w komorze anoksydacyjnej.

Ponadto, należy dążyć do tego, aby obecne w komorze beztlenowej łatwo rozkładalne substancje organiczne zostały całkowicie pobrane przez bakterie dPAO. W konsekwencji, występujące w komorze anoksydacyjnej azotany wykorzystane zostaną do utlenienia rozpuszczonych w ściekach łatwo rozkładanych związków organicznych, a nie do utleniania zmagazynowanych wewnątrz komórek substancji zapasowych (PHA), co spowoduje obniżenie intensywności procesu defosfatacji denitryfikacyjnej.

### 2.3. ZALETY I WADY PROCESU DEFOSFATACJI DENITRYFIKACYJNEJ

Główną zaletą procesu defosfatacji denitryfikacyjnej jest niski koszt jego prowadzenia w odniesieniu do metody usuwania fosforu w warunkach tlenowych. Korzyści wynikają ze znacznie niższego sumarycznego zapotrzebowania na związki węgla, mniejszego zużycia tlenu wykorzystywanego jedynie na potrzeby procesu nitrifikacji i akumulację pozostałych po fazie anoksydacyjnej ortofosforanów oraz mniejszej produkcji osadów, w porównaniu do tej obserwowanej przy usuwaniu biogenów przez dwie oddzielne grupy bakterii. Ponadto, w omawianym procesie azot i fosfor usuwane są ze ścieków przez jedną grupę bakterii przy jednorazowym wykorzystaniu związków organicznych. Mniejsze zapotrzebowanie na węgiel organiczny jest szczególnie istotny w przypadku ścieków o wysokim stężeniu związków biogenych w stosunku do węgla organicznego. W przypadku zbyt niskiego ładunku BZT<sub>5</sub> i ChZT w ściekach dopływających do oczyszczalni eliminuje to konieczność dawkowania zewnętrznego źródła węgla [2, 3, 5].

Jednakże, opracowanie procesu defosfatacji denitryfikacyjnej wiąże się również z kilkoma niedogodnościami technologicznymi. W porównaniu z defosfatacją prowadzoną w warunkach beztlenowo-tlenowych, proces defosfatacji denitryfikacyjnej charakteryzuje się mniejszą szybkością i wydajnością. Ponadto, problem z wdrożeniem procesu wiąże się z trudnymi do jednoczesnego spełniania czynnikami związanymi z odpowiednimi wartościami m. in.: odczynu, wieku osadu, stężenia azotanów oraz właściwym stosunkiem ilościowym N:P i ChZT:N. Parametry wpływające na proces

omówiono szerzej w rozdziale „Czynniki wpływające na proces defosfatacji denitryfikacyjnej”.

### 3. PODSUMOWANIE

Wprowadzenie i intensyfikacja procesu defosfatacji denitryfikacyjnej stanowi ciekawą alternatywę dla obniżenia kosztów usuwania fosforu ze ścieków w warunkach tlenowych czy poprzez chemiczne strącanie. Stworzenie odpowiednich warunków w powszechnie stosowanych układach technologicznych (A<sub>2</sub>O, UCT i MUTC) pozwoli na wykorzystanie zalet tego procesu. Potwierdziły to badania przeprowadzone m. in. przez Podedworną i wsp. Wyniki tych badań potwierdziły, że w układach technologicznych nieprojektowanych specjalnie do synergicznego usuwania biogenów występują bakterie dPAO, które na drodze defosfatacji denitryfikacyjnej usuwały ze ścieków część N i P. Badania prowadzono na osadach pochodzących z oczyszczalni ścieków pracujących w układach: A<sub>2</sub>O, Anox-O, Carrousel. We wszystkich osadach stwierdzono występowanie bakterii dPAO, a ich udział w biocenozie wahał się od 31,2 do 85,4% [5, 8].

Dlatego należy dążyć do lepszego poznania mechanizmu działania procesu defosfatacji denitryfikacyjnej oraz prowadzących go bakterii. Poprzez lepsze zrozumienie tego procesu możliwe będzie wprowadzenie rozwiązań do istniejących układów oczyszczania ścieków umożliwiających usuwanie azotu i części fosforu na drodze defosfatacji denitryfikacyjnej oraz w warunkach tlenowych.



**KAPITAŁ LUDZKI**  
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

**UNIA EUROPEJSKA**  
EUROPEJSKI  
FUNDUSZ SPOŁECZNY



*Zadanie współfinansowane ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego.*

### LITERATURA

- [1] CARVALHO G., LEMOS C. P., OEHMEN A., REIS M. A. M., *Denitrifying phosphorus removal: Linking the process performance with the microbial community structure*. Water Research, 2007, Vol. 41, 4383–4396.
- [2] SCHINDLER, D.W., HECKY, R.E., FINDLAY, D.L., STANTON, M. P., HAIMING Z., XIWU L., ABUALHIL S., JING S., QIAN G., *Enrichment of PAO and dPAO responsible for phosphorus removal at low temperature*, Environment Protection Engineering, 2014, Vol.40, No.1,67–83.

- [3] MUSZYŃSKI A., MIELCZAREK A., HALKJAET NIELSEN P., *Techniki FISH i PCR w badaniach bakterii akumulujących polifosforany*, Gaz, Woda i Techniki Sanitarne, 2011, Vol. 6, No. 8, 189–193.
- [4] PODEDWORNA J., ZUBROWSKA-SUDOŁ M., *Nitrogen and phosphorus removal in a denitrifying phosphorus removal process in a sequencing batch reactor with a forced anoxic phase*, Environmental Technology, 2012, Vol. 33, No. 2, 237–245.
- [5] PODEDWORNA J., ZUBROWSKA-SUDOŁ M., SYTEK K., GAWROŃSKA K., PITKIEWICZ A., *Ocena aktywności denitryfikujących Bakterii Defosfatacyjnych w wybranych układach technologicznych z osadem czynnym*, Polska Inżynierii Środowiska Prace Tom1, pod red. M. R. Dudzińska, A Pawłowski, Komitet Inżynierii Środowiska PAN, Lublin 2012, 161–174.
- [6] SCHINDLER, D.W., HECKY, R.E., FINDLAY, D.L., STANTON, M. P., PARKER, B. R., PATERSON, M. J., BEATY, K. G., LYNG, M., AND KASIAN S. E. M., *Eutrophication of lakes cannot be controlled by reducing nitrogen input: Results of a 37-year whole-ecosystem experiment*. Proceedings of National Academy of Science, 2008, Vol. 32, No. 105, 11254–11258.
- [7] ZENG R. J., SAUNDERS A. M., YUAN Z., BLACKALL L., KELLER J., *Identification and Comparison of Aerobic and Denitrifying Polyphosphate-Accumulating Organisms*, Biotechnology And Bioengineering, 2002, Vol. 83, No. 2, 140–148.
- [8] ŻUBROWSKA-SUDOŁ M., CYGANECKA A., *Proces defosfatacji denitryfikacyjnej, jako alternatywna metoda usuwania ze ścieków związków biogenych*, Biotech., 2008, Vol. 1, No 80, 136–145.
- [9] [http://www.wiedzainfo.pl/biologiczne\\_metody\\_usuwania\\_zwiazkow\\_biogenych\\_ze\\_sciekow](http://www.wiedzainfo.pl/biologiczne_metody_usuwania_zwiazkow_biogenych_ze_sciekow).

#### THE DENITRIFYING PHOSPHORUS REMOVAL PROCESS

The Denitrifying Phosphorus Removal Process is an alternative to conventional chemical and biological methods for phosphorus removal. In this process, phosphorus and nitrogen are removed simultaneously by one group of heterotrophic microorganisms. The Phosphate Accumulating Microorganisms utilize nitrate or nitrite as an electron acceptor instead of oxygen.



Anna GROSSER, Paulina JELONEK, Ewa NECZAJ\*

## **TRENDY W OCZYSZCZANIU ODCIEKÓW SKŁADOWISKOWYCH**

Odcieki zdefiniować można jako wody opadowe infiltrujące w głąb złoża odpadów. Ze względu na wysokie zasolenie, wysoką, zwłaszcza w pierwszej fazie eksploatacji składowiska, zawartość związków organicznych oraz wypłukiwanie różnych związków chemicznych (m.in. metali ciężkich, AOX, ksylenu, chlorobenzenu, itp.) w myśl coraz bardziej restrykcyjnych unormowań prawnych odcieki powinny być gromadzone i poddawane unieszkodliwianiu. Jednakże odcieki są trudniejszym medium do oczyszczania niż na przykład ścieki komunalne. Wynika to z ich dużej zmienności jakościowej i ilościowej w czasie. W pierwszej części pracy omówiono charakterystykę odcieków generowanych na składowiskach odpadów, a także główne czynniki wpływające na ich jakość i ilość. W dalszej części artykułu omówiono wybrane metody oczyszczania odcieków, kładąc nacisk na przedstawienie wyników badań z ostatnich lat. Omawiane w pracy metody zostały podzielone w zależności od charakteru procesu na trzy główne grupy, a mianowicie: procesy biologiczne, fizykochemiczne oraz techniki membranowe.

### **1. WPROWADZENIE**

Z roku na rok wzrasta masa odpadów wytwarzanych przez społeczeństwo. Mimo coraz bardziej restrykcyjnych wymogów prawnych część z nich deponowana jest na składowiskach. Wśród licznych zagrożeń związanych z eksploatacją obiektu na szczególną uwagę zasługuje problem generowania w nich odcieków. Przy niesprawnym działaniu systemu drenażowego te infiltrujące przez składowisko wody stanowią poważne zagrożenie dla środowiska przyrodniczego nie tylko pod względem chemicznym i mikrobiologicznym ale również ze względu na fakt, że niektóre zawarte w nich składniki mogą powodować zmianę parametrów geologiczno-inżynierskich [91].

---

\* Politechnika Częstochowska, Instytut Inżynierii Środowiska, ul. Brzeźnicka 60a, 42-200 Częstochowa, [agrosser@is.pcz.czest.pl](mailto:agrosser@is.pcz.czest.pl).

Zdaniem niektórych oczyszczanie odcieków jest obecnie jednym z największych wyzwań z uwagi na dużą zmienność ich składu oraz ilości. Jest to o tyle problematyczne, że nie można uniknąć ich powstawania w Polsce w trakcie eksploatacji klasycznego, niezadaszonego obiektu, ze względu na dodatni bilans wodny składowiska [49]. Należy jednak podkreślić, że odcieki powstają, kiedy zostanie przekroczona maksymalna chłonność wody w składowanej masie odpadów. Przykładowo, chłonność dla ubitej masy szacowana jest na około 30% jej objętości [42].

## 2. ODCIEKI SKŁADOWISKOWE – CHARAKTERYSTYKA

Odcieki to jakiegokolwiek płyny infiltrujące przez składowane odpady, emitowane ze składowiska lub zawarte w zgromadzonej na składowisku frakcji stałej [117]. Powstają one głównie w wyniku przenikania opadów atmosferycznych przez złożę składowiska. Poza wymienionym, potencjalnym źródłem odcieków może być: a) dopływ wód gruntowych i powierzchniowych do złoża deponowanych odpadów; b) hydroliza i rozkład biologiczny składników organicznych zawartych w odpadach; c) składowane na obiekcie mokre materiały [67].

Na skład i ilość odcieków wpływ ma wiele czynników między innymi: a) rodzaj i ilość deponowanych w złożu odpadów oraz stopień ich rozdrobnienia; b) warunki klimatyczne, w tym w szczególności wielkość i częstotliwość opadów atmosferycznych, wilgotność powietrza, a także szybkości parowania; c) wiek składowiska; d) zastosowana technologia składowania, a co za tym idzie stopień zagęszczenia odpadów w złożu, oraz sposób uszczelnienia czaszy składowiska; e) wilgotność odpadów; f) objętość opadów infiltrująca przez złożę; g) warunki gruntowe oraz topografia terenu, na którym usytuowane jest składowisko; h) okres eksploatacji składowiska; i) rodzaj roślinności pokrywającej wierzchowinę składowiska po jego zamknięciu i rekultywacji; j) kierunek spływu wód opadowych i roztopowych [54, 67, 88]. Jak podaje Długosz [33] z 70% substancji organicznych deponowanych na składowiskach odpadów w następstwie przemian na drodze biochemicznej około 10% jest z niego wymywana w postaci odcieków.

Infiltrujące w głąb składowiska wody opadowe wymywają z niego związki mineralne i organiczne [95], co sprawia że odcieki mogą zawierać różne związki chemiczne (tabela 1). Dominują w nich jednak związki nieorganiczne stanowiące około 80-95% sumy wszystkich oznaczanych w odciekach składników. Generalnie wszystkie komponenty oznaczane w odciekach można zaklasyfikować do jednej z następujących kategorii: rozpuszczalne związki organiczne, nieorganiczne makrozwiązki, metale ciężkie oraz organiczne substancje ksenobiotyczne [99].

Tabela 1. Skład odcieków [72]

Związki nieorganiczne	Pestycydy	Farmaceutyki	Estry ftalowe	Węglowodory aromatyczne	Węglowodory alifatyczne
Cyjanki, Arsen, Kadm, Chrom, Miedź, Ołów Rtęć, Nikiel Cynk	Atrazyna, Dichlobenil, Dichloro- prop, Dichlorfos, Glifosat, Malation, MCPA, Mekoprop, Symazyna,	Ibuprofen, Oestradiol, lub podobne	Ftalan, ben- zylu-butylu (BBP), Ftalan di (2 etylohek- syłu) (DEPH), Ftalan dibu- tylu (DBP), Ftalan dietylu (DEP), Kwas foliowy	Anilina, 1,2,4- trimetylobenzen, Benzen, Bisfenol A, Chlorobenzeny, Krezole, Dichlorobenzeny, Etylobenzen, Heksachloroben- zen, Naftalen, Nonylofenole, Pentachlorofenol, Fenole, Toluen, Trichlorobenzeny, Ksyleny, Inne: WWA, PCB, Bipfenyl, MonoCB, PentaCB, NonaCB	1,1,1- trichloroetan, 1,2-dichloroetan, 1,4-dioksan, Aceton, Dichloroetyleny Dichlorometan, Eter metylo- tertbutylowy, Tetrachloroetylen, Chlorek winylu, Organiczne, związki cyny

Mimo takiej złożoności składu w myśl rozporządzenia Ministra Środowiska [86] charakterystyka odcieków pochodzących ze składowisk ograniczona jest do analizy następujących wskaźników: pH, właściwej przewodności elektrolitycznej (wymóg oznaczania ze względu na bardzo wysokie zasolenie odcieków, w których dominują chlorki, siarczany oraz jonu sodu, magnezu, wapnia i potasu), ogólnego węgla organicznego, zawartości metali ciężkich (Cu, Zn, Pb, Cd, Cr<sup>+6</sup>, Hg) oraz sumy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA). W licznych pracach badawczych zakres ten jest jednak dodatkowo rozszerzany o analizę: BZT<sub>5</sub>, stężenia zawiesiny, azotu amonowego oraz azotu ogólnego Kjeldahla (TKN), żelaza, cyjanków, siarczków. Podawana jest również wartość ilorazu BZT<sub>5</sub>/ChZT [1,99]. Iloraz wymienionych wskaźników jest współczynnikiem powszechnie utożsamianym z wiekiem odcieków, a w zasadzie bryły składowiska skąd zostały one pobrane, wynika to z faktu, że jego wartość bezpośrednio powiązana jest z ich podatnością na biodegradację [99]. Wysoki iloraz oscylujący w zakresie od 0,5 do 1,0 typowy jest dla odcieków z młodych składowisk (<5 lat). Odcieki te ponadto charakteryzują się wysokim stężeniem związków organicznych (ChZT>10 g/l), kwaśnym odczynem (pH<6,5), niskim stężeniem azotu amonowego (<400 mg/l) oraz stężeniem metali ciężkich powyżej 2 mg/l. Duża ilość łatwo biodegradowalnej materii organicznej typowa dla tych składowisk bardzo szybko przekształcana jest do prostych kwasów tłuszczowych, które

stanowią około 80% wszystkich związków organicznych oznaczanych w odciekach. W odciekach ze składowisk, których wiek jest wyższy niż 10 lat, wartości ww. wskaźników są zdecydowanie niższe, ChZT nie przekracza 4 g/l, a iloraz BZT<sub>5</sub>/ChZT oraz stężenie metali ciężkich jest odpowiednio niższy od 0,1 oraz 2 mg/l. Dla odcieków ustabilizowanych pochodzących z tych obiektów charakterystyczne jest również zasadowy odczyn pH (>7,5) oraz wyższe niż 400 mg/l stężenie azotu amonowego. Humifikacja związków organicznych zawartych w odpadach deponowanych na tych obiektach sprawia, że kwasy humusowe i kwasy fulwowe są głównymi oznaczanymi w nich składnikami organicznymi. W literaturze również wyodrębniane są tzw. średnie odcieki generowane na 5-10-letnich składowiskach. Charakteryzują się one pośrednimi właściwościami jak wcześniej opisane; przy czym lotne kwasy tłuszczowe stanowią od 5 do 30% substancji organicznych w nich zawartych, pozostałą stanowią kwasy humusowe i fulwowe [1, 3, 37].

W oparciu o wahania wartości opisanych powyżej parametrów można wnioskować o fazie eksploatacji składowiska, a dokładnie fazie rozkładu biochemicznego deponowanych na nim odpadów. Wysokie stężenie lotnych kwasów tłuszczowych w odciekach, w konsekwencji prowadzące do obniżenia pH i wzrostu w nich stężenia metali ciężkich charakterystyczne jest dla fazy kwaśnej fermentacji. Innym następstwem rozkładu substancji organicznej w tej fazie jest wzrost obciążenia odcieków ładunkiem organicznym, czego przejawem jest wysoka wartość ChZT. Ustabilizowanie odczynu na poziomie bliskim obojętnemu albo lekko zasadowemu przy jednoczesnym obniżeniu ChZT i wzroście stężenia azotu amonowego świadczy o rozpoczęciu fazy metanogenezy w bryle składowiska [16].

### 3. METODY OCZYSZCZANIA ODCIEKÓW

W gospodarce odciekami ze składowisk odpadów wyróżniamy następujące metody postępowania z nimi [72]: a) oczyszczanie odcieków na terenie składowiska, w lokalnej małej oczyszczalni, skąd następnie mogą być kierowane do odbiornika lub oczyszczalni ścieków; b) recyrkulację odcieków do złoża odpadów; c) gromadzenie odcieków, a następnie ich okresowy wywóz do oczyszczalni ścieków; d) odprowadzenie siecią kanalizacyjną do oczyszczalni ścieków; e) odparowanie wody z odcieków wykorzystując ciepło spalania powstającego na składowisku biogazu. Przy wprowadzaniu odcieków do systemu kanalizacji należy przestrzegać wymogów przedstawionych w Rozporządzeniu Ministra Budownictwa [85]. W celu oczyszczenia odcieków można zastosować wszystkie procesy jednostkowe, które stosuje się do oczyszczania ścieków komunalnych, bądź też ich kombinacje. Stosowane są zarówno metody biologiczne, fizykochemiczne, jak i rozwiązania integrujące je. Wybrane metody zestawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Metody oczyszczania odcieków składowiskowych [72]

Metody oczyszczania odcieków składowiskowych			
Procesy fizyczne	Procesy chemiczne	Procesy fizyczno-chemiczne	Procesy biochemiczne
1. sedimentacja	1. mokre utlenianie $H_2O_2$	1. adsorpcja na węglu aktywnym	1. oczyszczanie w warunkach beztlenowych.
2. odparowanie	2. utlenianie ozonem/UV	2. adsorpcja na żywicach	2. oczyszczanie w warunkach anoksydacyjnych,
	3. utlenianie ozonem/złoże katalityczne	3. odwrócona osmoza	3. oczyszczanie w warunkach tlenowych (eliminacja ChZT/BZT <sub>5</sub> )
		4. wymiana jonowa	4. nityfikacja
		5. koagulacja i strącanie (sole żelaza i glinu + $Ca(OH)_2$ )	

Wybór metody oczyszczania odcieków dokonywany jest w oparciu o ich skład i właściwości. Przykładowo młode odcieki ze względu na wysoką wartość ilorazu BZT<sub>5</sub>/ChZT mogą być efektywnie oczyszczane metodami biologicznymi. Natomiast procesy fizyko-chemiczne rekomendowane są dla odcieków charakteryzujących się niskim ilorazem BZT<sub>5</sub>/ChZT i wysoką zawartością składników toksycznych. Przy czym mogą być stosowane zarówno do ich wstępnej obróbki i/lub właściwego oczyszczania. Stosowane mogą być m.in. flokulacja/strącanie, adsorpcja na węglu aktywnym, zaawansowane metody utleniania, procesy membranowe obejmujące np. odwróconą osmozę, nanofiltrację [104].

### 3.1. METODY BIOLOGICZNE

Podstawowym ograniczeniem możliwości zastosowania oczyszczania biologicznego w przypadku odcieków jest obecność w ich składzie niebezpiecznych i toksycznych materiałów, jak również ich niska podatność na biodegradację, oceniana w oparciu o wartość ilorazu BZT<sub>5</sub>/ChZT. Z tego względu bardzo często procesy biochemiczne poprzedzone są wstępną modyfikacją odcieków na drodze reakcji chemicznej [69]. Jednym z potencjalnych rozwiązań jest zastosowanie procesów utleniania do ich wstępnej obróbki w celu przekształcenia pierwotnie opornych i nie ulegających biodegradacji substancji organicznych w łatwiej ulegające biodegradacji związki pośrednie [35]. W literaturze przedmiotu nie brak przykładów badań, w których po zastosowaniu procesów utleniania odnotowywano nie tylko zmniejszenie intensywności barwy odcieków czy ich obciążenia ładunkiem organicznym, ale również wzrost podatności na biodegradację. Szerzej problematykę tą omówiono w rozdziale 3.2.

Inną problematyczną kwestią związaną z zastosowaniem biologicznych konwencjonalnych systemów do oczyszczania odcieków jest ich duża zmienność zarówno pod względem składu jak i ilości [3]. Mimo opisanych ograniczeń ze względu na wysoką opłacalność i prostotę, konwencjonalne oczyszczanie na drodze biologicznej jak już wcześniej wspomniano w niniejszej pracy stosowane jest dla młodych składowisk, z których odcieki charakteryzują się wysokim BZT<sub>5</sub> [3, 82, 104]. Co więcej, jest to dominujący sposób oczyszczania odcieków. Oczyszczanie może być realizowane w komorach osadu czynnego, napowietrzanych lagunach, sekwencyjnych reaktorach porcjowych (SBR-sequencing batch reactors), reaktorach UASB z warstwą zawieszono osadu (UASB-upflow anaerobic sludge blanket), złożach biologicznych, reaktorach MBR (szerzej opisane w rozdziale 3.3) czy z zastosowaniem technik hydrofitowych [5, 58]. W podanych obiektach proces realizowany jest w warunkach tlenowych lub beztlenowych.

Tlenowe oczyszczanie zapewnia nie tylko częściowe zmniejszenie zawartości biodegradowalnej materii organicznej ale również powinno zapewniać usunięcie z nich azotu amonowego na drodze nityfikacji [82]. Jednym z najpowszechniej stosowanych rozwiązań są reaktory SBR, które z uwagi na ich specyfikę pracy (sekwencyjny cykl pracy), a co za tym idzie elastyczność procesu wręcz wydają się idealnym rozwiązaniem do prowadzenia procesów nityfikacji-denityfikacji oraz usuwania substancji organicznych. Eksperymentalne badania zestawione w pracy przeglądowej Renou i in. [82] są potwierdzeniem tej tezy. W większości cytowanych we wspomnianej pracy artykułach uzyskano ponad 75% obniżenie ChZT. Jak podają Aziz i in. [14] reaktory sekwencyjne są z powodzeniem stosowane do oczyszczania odcieków nawet charakteryzujących się niskim ilorazem BZT<sub>5</sub>/ChZT. W literaturze przedmiotu w ostatnich latach wzrasta liczba publikacji, w których proces oczyszczania prowadzony był w zmodyfikowanych reaktorach SBR. Przykładowo, Wei i in. [108] oczyszczali odcieki w dwóch sekwencyjnych reaktorach porcjowych z osadem granulowanym (GSBR-Granular Sequencing Batch Reactor) pracujących w 12 godzinnym cyklu pracy, przy czym do jednego z nich wprowadzali odcieki wcześniej poddane obróbce chemicznej przez dodanie do nich tlenu magnezu i kwasu fosforowego w celu usunięcia azotu amonowego. W obu reaktorach odnotowano wysoki stopień rozkładu substancji organicznej mierzonej obniżeniem ChZT (82,8–84,4%). Natomiast obniżenie stężenia azotu amonowego uzależnione było od jego zawartości w odciekach dopływających do reaktorów. W systemie ze wstępną obróbką odcieków stężenie tego związku wahało się w przedziale od 137 do 366 mg/l, a średnia efektywność jego eliminacji wynosiła  $92,3 \pm 8,5\%$ . W reaktorze kontrolnym w pierwszej fazie badań stężenie azotu amonowego kształtowało się na wysokim poziomie (934–1169 mg/l), w efekcie stopień jego usunięcia wahał się w zakresie od 39,3 do 52,1% (średnio  $44,1 \pm 4,4\%$ ). W drugiej fazie po obniżeniu stężenia azotu amonowego w dopływie do 602–881 mg/l, odnotowano zwiększenie wydajności procesu w usuwaniu tego zanieczyszczenia (średnio  $61,9 \pm 8,5\%$ ). Inne rozwiązanie zapropo-

nowali Aziz i in. [13], którzy porównali efektywność klasycznego reaktora SBR z reaktorem PAC-SBR, czyli takim w którym do reaktora wprowadzany jest dodatek pylistego węgla aktywnego (PAC-powdered activated carbon). Stopień obniżenia ChZT dla klasycznego reaktora SBR wahał się w zakresie od 1,32% (intensywność napowietrzania 7,5 l/min, 22 godzinny czas kontaktu) do 47,1% (intensywność napowietrzania 0,5 l/min, 2 godzinny czas kontaktu), podczas gdy dla takich samych warunków operacyjnych w reaktorze PAC-SBR wahał się on w przedziale od 38,1 do 66,1%. Analogiczny trend odnotowano również w przypadku eliminacji barwy. Dla optymalnych warunków wyznaczonych eksperymentalnie usunięcie barwy w reaktorze SBR wynosiło 51,6%, podczas gdy w PAC-SBR kształtowało się na poziomie 71,2%. W przypadku azotu amonowego i całkowitego stężenia rozpuszczonych soli (TDS-total dissolved salts) nie stwierdzono istotnych różnic pomiędzy efektywnością procesu uzyskiwaną w reaktorze SBR a tą dla reaktora PAC-SBR. Natomiast objętościowy indeks osadu (SVI-sludge volume index) w reaktorze SBR wynosił 387,3 ml/g, a w jego modyfikacji 122,2 ml/g.

W literaturze nie brak również przykładów zintegrowanych rozwiązań oczyszczania odcieków składowiskowych, w których reaktory SBR stanowią obok procesów fizykochemicznych jeden z elementów. Przykładowo, Lin i in. [63] połączyli w układ koagulację, elektro-Fentona oraz reaktor SBR, w efekcie uzyskując w odciekach 85% i 81% obniżenie odpowiednio ChZT oraz azotu amonowego. Jeszcze bardziej rozbudowany układ zaproponował Li i in. [60]. Obok reaktora SBR, który stanowił pierwsze ogniwo oczyszczania odcieków. W skład proponowanego rozwiązania wchodził zbiornik do prowadzenia koagulacji, zbiornik w którym prowadzono reakcje Fentona oraz tlenowy biofiltr UBAF (ang. upflow biological aerated filters). Dla tego 4 elementowego układu odnotowano odpowiednio 97,3% i 99% obniżenie ChZT oraz azotu amonowego. Analiza ekonomiczna wykonana przez autorów wykazała, że koszt operacyjny tego przedsięwzięcia jest niższy niż dla układów w których stosowane są procesy membranowe (5–7 \$/m<sup>3</sup>), ponieważ wynosił 2,70 \$/m<sup>3</sup>. Natomiast, Guo i in. [44] testowali układ, w którym pierwszym stosowanym procesem jednostkowym był stripping, następnie reakcja Fentona, po której odcieki mieszane były ze ściekami komunalnymi, po czym wprowadzane do reaktora SBR, ostatnim elementem układu była koagulacja. W efekcie uzyskano obniżenie ChZT oraz azotu amonowego odpowiednio o 93,3% oraz 98,3%. Podkreślić należy, że 96,6% azotu amonowego usuwane było na pierwszym etapie oczyszczania. Natomiast Sun i in. [93] do oczyszczania odcieków zastosowali system, w którym ścieki oczyszczane były w pierwszej kolejności w reaktorze UASB a następnie w reaktorze SBR. Dzięki takiemu połączeniu procesów beztlenowych i tlenowych efektywność usunięcia związków organicznych mierzonych zmianami ChZT, azotu całkowitego oraz azotu amonowego z odcieków kształtowała się odpowiednio na poziomie 93,5; 99,5 i 99,1%. Warto podkreślić, że dla reaktora UASB maksymalną szybkość usuwania związków organicznych uzyskano przy obciążeniu 12,7 kg ChZT/m<sup>3</sup>d, a dla reaktora SBR maksymalną szybkość

usuwania azotu amonowego przy obciążeniu  $0,96 \text{ kg N/m}^3\text{d}$ . Nieco wcześniej Sun i in. [94] ocenili efektywność rozwiązania złożonego z reaktora UASB oraz reaktora anoksydacyjno-tlenowego (anoxic-oxic). W tym przypadku odnotowano obniżenie ChZT, azotu ogólnego oraz azotu amonowego odpowiednio o 95,3; 84,6 i 99,2%.

W literaturze nie brak pozytywnych wyników badań nad możliwością zastosowania reaktorów UASB do oczyszczania ścieków [82, 107]. Jak podaje Renou i in. [82] zazwyczaj proces jest realizowany w temperaturze  $20\text{--}35 \text{ }^\circ\text{C}$ , co skutkuje wyższym niż 70% obniżeniem ChZT w temperaturze pokojowej ( $20\text{--}23 \text{ }^\circ\text{C}$ ), a dochodzącym do 80% dla  $35^\circ\text{C}$ . Nie oznacza to jednak, że proces nie może być realizowany w niższych temperaturach, co potwierdzają m.in. badania Kettunen i Rintala [55] czy García i in. [41]. Najciekawsze jednak badania, zdaniem autorów niniejszego artykułu, dotyczące wykorzystania reaktora UASB przeprowadzili Tugtas i in. [102]. W badaniach tych odcieki po wstępnym oczyszczeniu w reaktorze UASB, celem usunięcia nadmiaru węgla organicznego kierowane były następnie do mikrobiologicznych ogniw paliwowych (ang. microbial fuel cell, MFCs). Stosując to połączenie w teście ciągłym przy HRT równym 1 dobie w ogniach uzyskali maksymalnie gęstość prądu oraz jego moc odpowiednio na poziomie  $468 \text{ mA/m}^2$  i  $87 \text{ mW/m}^2$ . Po wydłużeniu czasu zatrzymania do 5 dób wartości te kształtowały się następująco  $525 \text{ mA/m}^2$  i  $158 \text{ mW/m}^2$ . Przy czym odnotowano, że zmiany HRT skutkowały występowaniem na katodzie częściowej nityfikacji, co zdaniem autorów było związane z inhibitującym wpływem wolnego amoniaku. Największym wyzwaniem w systemach MFCs, w których substratem są odcieki z młodych składowisk w porównaniu do innych rodzajów ścieków jest wysokie w nich stężenie azotu amonowego i ChZT, niski iloraz C/N oraz niska zasadowość. Z tego względu celem zwiększenia wydajności procesu połączenie MFCs ze wstępnym oczyszczeniem w reaktorze beztlenowym wydaje się zasadne (z uwagi na proces Anammox, biodegradację substancji organicznej). Za zastosowaniem MFCs w oczyszczaniu odcieków przemawiają dwie najważniejsze zalety: odzysk energii w postaci energii elektrycznej oraz generowanie mniejszej ilości osadów w bardziej stabilnych warunkach niż w przypadku procesów beztlenowych [43, 57]. Natomiast największymi ograniczeniami opisywanej metody są problemy z powiększeniem skali związane z kosztami materiałów, z których wykonane są elektrody, czy stosowanymi katalizatorami reakcji (np. platyna) regulującymi kinetykę reakcji redukcji [39].

W literaturze nie brak innych przykładów wytwarzania energii elektrycznej z młodych odcieków. Problematyką tą zajmował się m.in. Ganesh i in. [39], Puig i in. [77], Li i in. [62], czy You i in. [113]. Należy jednak zaznaczyć, że nie zawsze proces zachodzący w MFCs poprzedzony był wstępnym oczyszczeniem na drodze biologicznej.

Inną opcją biologicznego oczyszczania odcieków jest zastosowanie biofiltrów. Przy czym, wypełnienie złoża powinno być tak dobrane, aby nie tylko efektywnie usuwało zanieczyszczenia, ale było również odporne na zapychanie, dostępne oraz tanie [112]. Przykładowo, badania Xie i in. [111] wykazały, że wypełnieniem złoża może być mieszanina żużla oraz odpadów (plastikowe torby i nieorganiczne odpady



o wielkości cząstek <50 mm) w stosunku 2:1 v/v. Rozwiązanie to łączy zalety obu materiałów, tzn. wysoką efektywność usuwania związków organicznych oraz azotu amonowego, a także większą odporność za zapychanie charakterystyczną dla żużli oraz wysoką skuteczność usuwania azotu całkowitego typową dla odpadów. Poza tym, wytworzony w takim złożu biofilm charakteryzował się większą różnorodnością, a także odpornością na zmiany obciążenia złoża oraz niską temperaturę w porównaniu do materiałów stosowanych oddzielnie. Natomiast, Ferraz i in. [36] stosując jako wypełnienie pierścienie Raschiga z polietylenu, w zanurzonych tlenowych biofiltrach (SAB-submerged aerobic biofilter) dla mieszaniny ścieków komunalnych i odcieków (2% v/v) przy 24 godzinnym HRT uzyskali obniżenie BZT<sub>5</sub>, ChZT, rozpuszczonego węgla organicznego (DOC-dissolved organic carbon) oraz zawiesiny ogólnej odpowiednio o 98, 80, 80 i 90%.

Metoda osadu czynnego znajduje głównie zastosowanie do oczyszczania mieszaniny ścieków komunalnych i odcieków, przy czym ich udział objętościowy nie powinien przekroczyć 20%. Proces charakteryzuje się zadawalającą wydajnością, jednak towarzyszyć może mu szereg problemów takich jak: pogorszenie własności sedymentacyjnych osadów czynnych, nadmierny ich przyrost, inhibicja mikroorganizmów związana z dopływem wraz z odciekami dużych stężeń azotu amonowego [72].

Z kolei badania Nivala i in. [73] pokazują, że oczyszczanie w napowietrzanych lagunach może być interesującą, a przede wszystkim tanią opcją dla odcieków powstających na małych składowiskach odpadów, przy czym należy odnotować, że w rozwiązaniu tym mogą wystąpić sezonowe wahania w wydajności procesu. Jednakże odpowiednia konserwacja obiektu pozwala na ich zniwelowanie. Autorzy po wymianie systemu napowietrzania uzyskali nawet w miesiącach zimowych wysoki, ponad 90%, stopień usuwania azotu amonowego oraz substancji organicznej oznaczanej jako BZT<sub>5</sub>.

Idea recykulacji do złoża odpadów odcieków i/lub wody po raz pierwszy została zaproponowana przez Pohland w 1975 [24]. Niemniej jednak zdania co do jej wpływu na stabilizację są podzielone. Przykładowo Reinharta i Al-Yousfi [81] wykazali, że działanie to nie tylko poprawia jakość odcieków ale również skraca czas niezbędny do stabilizacji odpadów. Również badania Sponza i Agdag [92] oraz Chan i in. [25] wykazały, że recykulacja skraca czas stabilizacji, a ponadto prowadzi do zwiększenia produkcji metanu na składowisku odpadów. Wszystkie powyższe tezy potwierdzają również dane zestawione w artykule przeglądowym Rastogi i in. [80] dotyczącym recykulacji odcieków.

Jednak stosując recykulację jak podają Sponza i Agdag [92] objętość zwracanych odcieków powinna być odpowiednio dobrana, ponieważ zbyt duża skutkuje obniżeniem zawartości metanu w biogazie składowiskowym w skutek zakwaszenia środowiska, a co za tym idzie inhibicji metanogenezy. Z kolei badania Castrillón i in. [24] pokazały, że recykulacja odcieków pozwala na zmieszenie zawartości biodegradowalnej materii organicznej w odciekach wyrażonej ChZT do poziomu

1500–1600 mg/l. Natomiast Woldeyohans i in. [109] ocenili wpływ na efektywność procesu intensywności przepływu odcieku przez modelowe reaktory symulujące warunki na składowisku. W trwającym dziewięć tygodni doświadczeniu lepsze rezultaty uzyskali dla reaktora z niższym przepływem. W reaktorze z przepływem 4 ml/min odnotowano obniżenie BZT<sub>5</sub>, suchej masy (TS), ChZT, azotu amonowego oraz Cu odpowiednio o 84,32; 82,24; 88,97; 79,2 oraz 94%. Natomiast stopień usunięcia tych samych wskaźników w reaktorze z przepływem 8 ml/min wynosił następująco 66,45% BZT<sub>5</sub>, 62,98% TS, 75% ChZT, 67,47% azotu amonowego i 79,32% Cu.

Największym problemem przy recyrkulacji odcieków z młodych składowisk jest wysokie w nich stężenie azotu amonowego. Ponowne doprowadzenie ich do złoża prowadziłoby do nagromadzenia w nim wspomnianego związku w stężeniu, który mógłby hamować procesy biochemiczne zachodzące na składowisku. Przykładowo, Chung i in. [28] w celu usuwania tego związku węzeł do recyrkulacji odcieków rozszerzyli o reaktor porcjowy (SBR). Tak rozwiązana recyrkulacja odcieków zintegrowana z częściową *ex-situ* nityfikacją w reaktorze SBR może poprawić proces biodegradacji odpadów poprzez a) usunięcie z odcieków azotu; b) skrócenie czasu potrzebnego do stabilizacji odpadów, w następstwie zwiększenia zawartości wody w złożu odpadów, co wpływa na lepszą dystrybucję w nim substancji odżywczych i biomasy, a także zastosowaniu produktów pośrednich nityfikacji jako źródło węgla w procesie denityfikacji zachodzącym w bryle składowiska, co jest szczególnie istotne dla starych składowisk odpadów.

### 3.2. FIZYKOCHEMICZNE METODY

Do oczyszczania odcieków ze składowisk ustabilizowanych najczęściej stosowane są metody fizyko-chemiczne. Ich zastosowanie pozwala nie tylko na zmniejszenie intensywności barwy, ale również na usunięcie z odcieków substancji rozpuszczonych, koloidalnych oraz związków toksycznych. Najczęściej stosowane są: flokulacja, chemiczne utlenianie oraz stripping (odpędzanie amoniaku).

#### 3.2.1. ADSORPCJA

Stosując proces adsorpcji, jak podaje Rosik–Dulewska [84], z odcieków częściowo usunąć można m.in. substancje trudno biodegradowalne, chlorowane węglowodory oraz substancje humusowe. Najczęściej stosowanym adsorbentem jest węgiel aktywny, niemniej zastosowanie znajdują również zeolity, aktywowany tlenek glinowy, popioły ze spalarni odpadów miejskich oraz żywice czy tanie adsorbenty takie jak: kamień wapienny, popiół z łusek ryżu i torfu [12, 46, 72]. Generalnie, stosowanie węgla aktywnego ukierunkowane jest na obniżenie ChZT oczyszczanych odcieków, zarówno ustabilizowanych jak i pochodzących z młodych składowisk. Stopień usu-

nięcia związków organicznych wyrażony tym wskaźnikiem waha się w szerokim zakresie od 19,1 do 90%, przy maksymalnej wydajności adsorpcji wahającej się w przedziale od 6,5 do 4300 mg/g. Tak duże rozbieżności w efektywności procesu związane są z typem stosowanego węgla aktywnego, wielkością dawki oraz rodzajem oczyszczanych odcieków [37]. W oczyszczaniu stosowane są zarówno komercyjnie dostępne preparaty, jak i specjalnie do tego preparowane węgle aktywne. Przykładowo, Foo i in. [38], stosując ogrzewanie mikrofalowe, uzyskali z nasion tamaryndowca granulowany węgiel aktywny, dozując go w ilości 6 mg na 0,2 l próbki przy pH 6 zaobserwowali usunięcie barwy i obniżenie ChZT odpowiednio na poziomie 91,23% i 79,93%.

Prowadzono również badania nad obniżeniem, przy zastosowaniu węgla aktywnego, m.in.: barwy czy stężenia azotu amonowego, hydrofobowych substancji organicznych, adsorbowanych organicznie związków chlorowców (AOX), fosforanów, trichloroetyleny i 1,2-dichloroetanu [37]. Generalnie jednak węgiel aktywny nie wykazuje zadawalającej zdolności adsorpcji azotu amonowego, co wynika z jego niepolarniej powierzchni. Fakt ten sprawia, że wiele badań nad tym adsorbentem skupia się na modyfikacji jego powierzchni lub wytwarzaniu kompozytowych adsorbentów, które mają zdolność wiązania zarówno polarnych jak i niepolarnych zanieczyszczeń [46]. Przykładowo, Gao i in. [40] stworzyli materiał kompozytowy złożony z zeolitu oraz węgla, który łączy w sobie dobre właściwości obu adsorbentów. Potwierdzeniem synergii obu materiałów jest praca Halima i in. [46]. W ich badaniach odnotowano najwyższą wydajność adsorpcji azotu amonowego dla materiału kompozytowego (mieszanka węgla oraz zeolitów) (24,39 mg/g), średnią na zeolitach (17,45 mg/g), a najniższą dla węgla aktywnego (6,08 mg/g). Jednak w odniesieniu do ChZT wydajność adsorpcji kształtowała się odmiennie. Największą stwierdzono dla węgla aktywnego (37,88 mg/g), średnią dla kompozytu (22,99 mg/g), a najniższą dla zeolitu (2,35 mg/g).

Najważniejszą wadą procesów adsorpcji jest konieczność częstej regeneracji stosowanych adsorbentów lub równoważnie wysokie ich zużycie [20, 82]. Proces adsorpcji często stosowany jest w połączeniu z procesami biologicznymi [72].

### 3.2.2. KOAGULACJA/FLOKULACJA

Procesy z powodzeniem stosowane są zarówno w przypadku odcieków pochodzących z młodych, jak i ustabilizowanych składowisk. Zwykle, jak już zaznaczono wcześniej, stosowane są one jako etap oczyszczania wstępnego przed metodami biologicznymi lub technikami membranowymi, albo też jako trzeci stopień oczyszczania [20]. Efektem zastosowania procesów jest usunięcie z odcieków substancji o dużych masach molekularnych.

Najczęściej stosowanymi koagulantami są siarczan glinu, siarczan żelaza, chlorek żelaza i siarczan chlorożelazowy [84]. Wyższa wydajność procesu jest uzyskiwana

przy zastosowaniu soli żelaza niż glinu. Potwierdzeniem tej tezy mogą być badania Amokrane i in. [8], w których przy jednakowej dawce wynoszącej 35 mg/l wyższe obniżenie ChZT odnotowano dla chlorku żelaza (55%) niż dla siarczanu żelaza (42%). Z kolei Tatsi i in. [100] dla mieszaniny  $\text{FeCl}_3 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  wprowadzanej do odcieków pochodzących ze składowisk ustabilizowanych uzyskali 75% obniżenie ChZT. Natomiast dla odcieków ze składowisk młodych efektywność procesu wahała się w przedziale od 25 do 38%. Efektywność procesu uzależniona była od zastosowanej dawki oraz pH, w którym prowadzono proces. Jak podaje Rosik–Dulewska [84] dla soli żelaza optymalny zakres pH zawarty jest w przedziale od 4,5 do 4,8, natomiast dla soli glinu waha się od 5 do 5,5.

W literaturze również można znaleźć przykłady, w których obok koagulantu do oczyszczanych odcieków dozowano substancję przyspieszającą (wspomagającą) proces. Przykładowo, Raghav i in. [79] stosowali w tym celu perlit oraz bentonit. Dla wszystkich prób z łącznym dozowaniem koagulantu oraz substancji przyspieszającej uzyskano wyższy stopień obniżenia mętności, przewodności, ChZT oraz BZT<sub>5</sub> w porównaniu do prób, w których koagulację realizowano aplikując sam koagulant. Wyższą efektywność procesu odnotowano dla testów z wykorzystaniem perlitu.

Analogicznie jak pozostałe metody, proces koagulacji/flokulacji łączony jest z innymi w celu podwyższenie efektywności oczyszczania. Przykładowo, Turki i in. [103] połączyli omawiane procesy z procesem Fentona oraz adsorpcją przy zastosowaniu sproszkowanego zeolitu (30 g/l). Po zastosowaniu samej koagulacji/flokulacji uzyskano średnie obniżenie ChZT (54%) oraz wysokie usunięcie barwy (94%). Po zintegrowaniu wszystkich procesów jednostkowych w rozwiązaniu stopień obniżenia ChZT, azotu amonowego, żelaza i glinu wynosił odpowiednio 97, 91, 99 i 97%. Ponadto przeprowadzone testy fitotoksyczności wykazały znaczące obniżenie toksyczności substratu (aż do 90%).

Z kolei badania Castrillón i in. [24] pokazały, że przy aplikacji chlorku żelaza oraz chlorku hydroksoglinu możliwe jest w odciekach ze starych składowisk (ChZT 4800 mg/l, BZT<sub>5</sub> 670 mg/l) obniżenie o 62–73% niebiodegradowalnej materii organicznej oraz zmniejszenie o ponad 97% mętności i barwy.

Wadą koagulacji jest produkcja osadów, a także zwiększenie w odciekach stężenia metali pochodzących z soli stosowanych koagulantów/flokulantów [82].

### 3.2.3. CHEMICZNE STRĄCANIE

Proces najczęściej ze względu na niskie koszty i efektywne usuwanie metali ciężkich, azotu amonowego, a także zmniejszenie intensywności barwy i mętności stosowany do wstępnego oczyszczania odcieków [87]. Do wytrącania zanieczyszczeń stosowane były m.in. następujące związki chemiczne: wodorotlenek wapnia [15], chlorek magnezu i wodorofosforan sodu ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) w stosunku molowym  $\text{Mg}:\text{NH}_4:\text{PO}_4$  1:1:1 [61],  $\text{MGO} + 85\% \text{H}_3\text{PO}_4$ , i  $\text{MGO} + \text{NA}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  [75],

MgO w stosunku molowym mg/n/p równym 3:1:1 [51] czy struwit (MAP,  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ ) [74]. Ostatni z wymienionych zastosowali w badaniach Chen i in. [26] odnotowując dla optymalnych warunków (pH 10, 30 minutowy czas kontaktu i stosunku molowym Mg/N/P równym 1:1:1) 88% usunięcie jonów amonowych.

#### 3.2.4. STRIPPING

Metoda stosowana do obniżenia stężenia jonów amonowych w odciekach, charakteryzująca się wysoką efektywnością rzędu 85–95% [2, 96]. W metodzie wypłukany z próbki strumieniem powietrza amoniak następnie absorbowany jest z nośnika gazowego przy zastosowaniu mocnych kwasów takich jak kwas siarkowy lub solny, co wydatnie podnosi koszty procesu. Niektóre źródła mówią również o doprowadzaniu tak usuniętego amoniaku do atmosfery, co jednak nie jest zalecanym procesem [2]. W związku z koniecznością realizacji procesu w środowisku silnie zasadowym, stosowanie do korekty pH wapnia może powodować na etapie oczyszczania nośnika gazowego problemy technologiczne w postaci scalingu [72].

pH oraz temperatura uznawane są za główne czynniki wpływające na wydajność procesu [96]. Realizowany jest najczęściej przy pH równym 11, a czas trwania napowietrzania waha się w szerokim zakresie, najczęściej jednak realizowany jest przez 18–24h. Niemniej w literaturze można znaleźć przykłady znacznie krótszego napowietrzania. Przykładowo, Campos i in. [22] najwyższą efektywność uzyskali przy 7h strippingu, Hasar i in. [48] dla 6h, a Abood i in. [2] dla 5 h.

Stripping bardzo często jest integrowany z innymi metodami oczyszczania odcieków. Hasar i in. [48] łącząc stripping z koagulacją, tlenowo/anoksydacyjnym reaktorem MBR uzyskali obniżenie ChZT oraz nieorganicznego azotu odpowiednio 90% i 92%. Włączenie do układu odwróconej osmozy pozwoliło na dalszą poprawę efektywności procesu. Odnotowano obniżenie ChZT oraz azotu z odpowiednio 450 mg/l oraz 40 mg/l do poniżej 4,0 mg/l. Z kolei Abood i in. [2] połączyli stripping, z mieszaniem oraz koagulacją/flokulacją uzyskując 96% usunięcie jonów amonowych.

#### 3.2.5. PROCESY ZAAWANSOWANEGO UTLENIANIA

Zaawansowane procesy utleniania (AOPs-advanced oxidation processes) generalnie bazują na wytwarzaniu nieselektywnego i bardzo reaktywnego rodnika, najczęściej hydroksylowego ( $E_0 = 2,80$  V w 25 °C). W literaturze procesy te ze względu na sposób generowania czynnika utleniającego dzielone są na dwie grupy, a mianowicie: fotochemiczne oraz chemiczne (tabela 3). W pierwszej kategorii wytworzenie rodnika hydroksylowego zachodzi pod wpływem działania czynnika chemicznego takiego jak np.: ozonu i nadtlenu wodoru, ozonu w środowisku alkalicznym lub reakcji Fentona. Podczas gdy w drugim przypadku wytworzenie rodnika dodatkowo wymaga działania

promieniowania UV [34, 70]. Z wymienionych najczęściej stosowane jest ozonowanie i reakcja Fentona oraz liczne jej modyfikacje np. foto Fenton (klasyczna reakcja rozszerzona o działanie pola ultrafioletowego) czy Fenton radiacyjny (jw. tylko stosowane jest promieniowanie radiacyjne) [19, 72]. Jest to o tyle ciekawe, że proces ten po raz pierwszy do oczyszczania odcieków zastosowano w latach 90 XX wieku, mimo że reakcja Fentona znana jest od ponad 100 lat [90].

Tabela 3. Podział zaawansowanych procesów utleniania – AOPs [70]

Procesy zaawansowanego utleniania	
Procesy fotochemiczne	Procesy chemiczne
Fotoliza UV	Reakcja Fentona $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$
Reakcja foto – Fentona $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$	Utlenianie ozonem i nadtlenkiem wodoru
Procesy z zastosowaniem $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$	Utlenianie elektrochemiczne
Procesy z zastosowaniem $\text{UV}/\text{O}_3$	Utlenienie w warunkach nadkrytycznych (ang. Supercritical Water Oxidation – SCWO)
Procesy z zastosowaniem $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$	Mokre utlenianie powietrzem (ang. Wet Air Oxidation – WAO)
Degradacja fotokatalityczna w wodnych zawiesinach półprzewodników	
Procesy z zastosowaniem ultradźwięków	

Ze względu na wysoką zawartość w odciekach substancji zawieszonych/koloidalnych oraz rozpuszczonych, w celu zmniejszenia zużycia odczynników jak i energii oraz wyeliminowania potencjalnych zakłóceń zaleca się poprzedzać procesy AOPs etapem wstępnej obróbki celem usunięcia wspomnianych zanieczyszczeń, albo zwiększenia efektywności procesu. Najczęściej stosowana jest koagulacja/flokulacja [69]. Przykładowo, Moradi i Ghanbari [69] zastosowali do oczyszczania odcieków system łączący koagulację oraz proces Fentona. W układzie hybrydowym wartość BZT<sub>5</sub>/ChZT kształtowała się na poziomie 0,4 i tym samym była odpowiednio o 0,29 i 0,16 wyższa niż ta odnotowywana przez autorów dla surowych odcieków i próby poddanej tylko koagulacji. Dla najbardziej optymalnych warunków (pH = 7, 1500 mg/l FeCl<sub>3</sub>) stopień obniżenia ChZT, barwy i zawiesiny organicznej wynosił odpowiednio 65%, 79% i 97%. Dodatkowo autorzy odnotowali po zastosowaniu procesu łączonego obniżenie toksyczności odcieków. W porównaniu do surowych odcieków po procesie łączonym zaobserwowali wzrost indeksu kiełkowania (GI-Germination index) dla *Raphanus sativus* (rzodkiew zwyczajna), *Lycopersicon esculentum* (pomidor zwyczajny) oraz *Lepidium sativum* (pieprzycza siewna) odpowiednio z 5,6 do 81,9%, z 7,6 do 69,6% oraz z poniżej 1 do 56,8%. Natomiast Mahmud i in. [66] dla analogicznego układu koagulacja, a następnie proces Fentona odnotowali niższe obniżenie ChZT i barwy (odpowiednio 54% i 13%) w porównaniu do

samej reakcji Fentona (68% i 87%) czy samej koagulacji (34% i 66%). Co ciekawe, dla odwrotnej konfiguracji tych procesów obniżenie ChZT i barwy wynosiło odpowiednio 82% i 92%. Nie była to jednak optymalna opcja, ponieważ najwyższą efektywność autorzy odnotowali dla konfiguracji, w której proces Fentona poprzedzony był intensywnym napowietrzaniem. Stopień usunięcia związków organicznych mierzonych ChZT oraz barwy wynosił dla niej odpowiednio 89% i 97%. Z kolei, Kilic i in. [56] proces Fentona poprzedzili wapnowaniem odcieków, uzyskując w efekcie obniżenie ChZT o 84% przy kosztach na poziomie 0,78 €/m<sup>3</sup>.

Za zastosowaniem reakcji Fentona przemawiają niskie koszty jej prowadzenia, prostota oraz wysoka skuteczność potwierdzona licznymi pracami eksperymentalnymi [7, 19, 32, 56]. Nie należy jednak zapominać, że podczas procesu generowane są osady, które następnie należy odpowiednio zagospodarować. Zresztą fakt ich wytwarzania jest uznawany za główną wadę procesu AOPs [7, 104].

Jednym z podstawowych czynników wpływających na efektywność procesu Fentona jest dobór optymalnych warunków jego prowadzenia [32, 34, 104]. Ciekawym głosem w tej kwestii jest praca Singha i Tanga [90], którzy pod tym kątem poddali analizie statystycznej pulę ponad trzydziestu recenzowanych publikacji. Ocenili oni wpływ pH, temperatury, czasu reakcji oraz dawki reagentów na stopień obniżenia ChZT z surowych odcieków, odcieków wstępnie poddanych koagulacji oraz odcieków oczyszczanych na drodze biologicznej. Dla pierwszych dwóch rodzajów odcieków optymalny zakres pH zawarty był w przedziale od 2,5 do 4,5 (mediana 3,0), podczas gdy dla oczyszczanych biologicznie wahał się w zakresie od 2,5 do 6,0 (mediana 4,2). Należy jednak podkreślić, że dla podanych zakresów pH obniżenie ChZT wahało się w bardzo szerokim zakresie (od 31 do 91%). Te duże rozbieżności zdaniem autorów są spowodowane różnicami w warunkach eksperymentalnych, jak i rodzajem związków organicznych zawartych w odciekach. Analiza statystyczna wykonana w pracy Singha i Tanga [88], wykazała, że temperatura (mediana 25°C) nie ma istotnego wpływu na proces usuwania substancji organicznych. Niemniej niektóre publikacje przeczą temu wnioskowi. Przykładowo, Zhang i in. [115] odnotowali wzrost efektywności usuwania ChZT z 66,6 do 76,6% po podniesieniu temperatury z 13 do 37°C przy początkowym ChZT na poziomie 3000 mg/l. Natomiast badania Wu i innych [110] wykazały negatywny wpływ na wydajność procesu Fentona temperatury wyższej niż 45°C. Obserwowane dla podanej temperatury obniżenie stopnia usunięcia kwasów huminowych utożsamiane jest przez autorów ze znaczącym rozkładem nadtlenu wodoru w takich warunkach. Natomiast Umar [104] jako przyczynę podaje destabilizację kłaczków wytworzonych w wyniku reakcji Fentona. Wspomniany autor zaleca prowadzić reakcję Fentona w temperaturze 20–30°C.

Analogicznie jak w przypadku pH, czas reakcji Fentona stosowany w oczyszczaniu odcieków waha się w szerokim zakresie. Przykładowo, Vilar i in. [106] najwyższą efektywność procesu uzyskali przy 120 minutowej reakcji, podczas gdy Barbusiński [17] dla 26 godzin, a Zhang i in. [116] dla 30 minut, a Bernardo-Bricker [19] dla od-

cieków pochodzących ze starych składowisk podają bardzo krótki czas reakcji (1–5 minut). W pracy Singha i Tanga [90] dla surowych odcieków czas reakcji zawarty jest w przedziale od 10 do 2880 minut (średnio 234 min, mediana 60 min), a dla odcieków wstępnie poddanych koagulacji oraz odcieków oczyszczanych na drodze biologicznej waha się odpowiednio w zakresie od 45 do 1440 min (średnio 515 min, mediana 20 min) oraz od 30 do 331 min (średnio 132 min, mediana 110 min). Generalnie jednak, jak podkreślają autorzy, wysoką efektywność obniżenia ChZT (60–95%) uzyskać można przy 10–30 minutowym czasie reakcji.

Kolejnym z grupy istotnych czynników wpływających na efektywność procesu Fentona jest dawka stosowanych w reakcji reagentów, czyli stosunek molowy nadtlenku wodoru do jonów żelaza (II). Przykładowo, dla surowych odcieków Cotman i Gotvajn [31] zalecają 10,1, Hermosilla i in. [50] 1,5, Cortez i in. [30] 3, a Lopez i in. [65] 19,8. Natomiast w pracy Singha i Tanga [90] optymalny stosunek  $H_2O_2$  i  $Fe^{2+}$  zawarty jest w zakresie 0,5–60,7 (w/w) (mediana 1,8) co odpowiada stosunkowi molowemu od 0,8 do 101,2 (mediana 3). Autorzy, podobnie jak Umar i in. [104], podkreślają, że dla odcieków oczyszczanych biologicznie jest on dużo niższy. Mediana dla nich wynosi 0,9 (w/w), natomiast dla odcieków wstępnie poddanych koagulacji oraz surowych kształtuje się odpowiednio na poziomie 2,8 oraz 2,4 (w/w). W 84% analizowanych w pracy Singha i Tanga [90] publikacjach optymalny zakres dawki reagentów zawarty jest w przedziale od 0,6 do 10,0 (w/w), co więcej w podanym zakresie dla około 77% badań uzyskano 60–80% obniżenie ChZT.

Na efektywność procesu Fentona wpływ ma jeszcze szeregi innych czynników m.in. początkowe ChZT, sposób podawania reagentów czy odległość między elektrodami w przypadku stosowania np. elektro-Fentona [32, 104]. Kwestia pierwszego z wymienionych zagadnień analizowana jest w pracy Zhanga i in. [115]. Autorzy dla jednakowych dawek reagentów przy początkowym ChZT wynoszącym 1000, 2000, 3000 and 4000 mg/l odnotowali stopień usunięcia wymienionego wskaźnika odpowiednio na poziomie 89,2%; 83,8%; 71,2% oraz 68,2%. Podobny trend odnotowali Naumczyk i in. [71] dla układu  $O_3/H_2O_2/Fe^{2+}$ . Przy czym w ich przypadku wraz ze wzrostem początkowego ChZT obserwowano obniżanie podatności na biodegradację wyrażanej ilorazem  $BZT_5/ChZT$ .

Jak już zaznaczono we wstępie tego podrozdziału, do oczyszczania odcieków stosowane są również liczne modyfikacje klasycznego procesu Fentona. Na ogół pozwala to na poprawę efektywności procesu. Przykładowo, Zazouli i in. [114] po zastosowaniu procesu Fentona, quasi Fentona i foto-Fentona odnotowali wzrost ilorazu  $BZT_5/ChZT$ . Odpowiednio do poziomu 0,035; 0,028 oraz 0,173 (dla odcieków surowych wynosił on 0,012). W badaniach tych jednak tylko dla foto-Fentona efektywność procesu mierzona stopniem obniżenia ChZT, TKN, fosforu w postaci ortofosforanów oraz miedzi i chromu była wyższa niż dla klasycznej reakcji Fentona. W porównaniu do niej dla foto-Fentona odnotowano wzrost obniżenia ChZT z 69,6% do 83,2%, fosforu z 96,3% do 96,9% a miedzi i chromu odpowiednio z 35,7% do



50% oraz z 72,7% do 100%. Natomiast Vilar i in. [105], stosowali solarny foto-Fenton. Jak podają autorzy cytowanej pracy, dużą zaletą jest zmniejszenie kosztów związanych z wytwarzaniem rodnika dzięki wykorzystaniu energii z odnawialnych źródeł oraz fakt, że fotoliza kompleksu  $\text{Fe}^{3+}$  umożliwia regenerację  $\text{Fe}^{2+}$  wytwarzając tym samym nowe rodniki. Poza tym, jak udowodniono w kilku pracach, proces ten jest bardziej skuteczny w degradacji trudno rozkładalnych zanieczyszczeń niż ten z zastosowaniem  $\text{TiO}_2$ ; ponadto w porównaniu z nim solar-Fenton cechuje wyższa szybkość reakcji, a także wymaga on stosowania niższych stężeń żelaza. Vilar i in. [105] w testowanym rozwiązaniu, nie dozując do niego żelaza (jego źródłem były odcieki), uzyskali 60% mineralizację (rozpuszczony węgiel organiczny w odpływie wynosił 1200 mg/l) i 90% usunięcie związków aromatycznych po 5 pogodnych, słonecznych dniach (165 kJUV/l) dozując 275 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Ozonowanie stosowane jest najczęściej jako trzeci stopień oczyszczania odcieków składowiskowych w celu poprawy ich jakości, aby można było odprowadzić je do odbiornika [72]. Przykładowo, Tizaoui i in. [101] uzyskali 27% i 87% obniżenie ChZT i barwy (80 mg/l  $\text{O}_3$ , 60 minut, pH=7), w badaniach Hagmana i in. [45] przy dawce 4 g/l ozonu i pH 8–9 obniżenie ChZT wynosiło 22%, a u Amra i innych [10] kształtował się na poziomie 15%. Jak pokazuje ostatnia z cytowanych prac połączenie ozonowania z innym procesem pozwala na wyraźne zwiększenie efektywności procesu. Amar i in. [10], stosując połączone ozonowanie z aplikacją nadsiarczanu sodu ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) jako źródła jonów  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , zaobserwowali obniżenie ChZT na poziomie 72%, podczas gdy dla samego reagenta chemicznego wynosił on 39%. Poza tym odnotowano dla układu łącznego znacznie wyższy stopień obniżenia barwy i azotu amonowego (93% i 55%) w porównaniu do konfiguracji z samym ozonowaniem (27% i 0,25%) czy dozowaniem tylko reagenta chemicznego (55% i 22%). Bardzo często ozonowanie jest łączone z procesami biologicznymi. Jak podają Silva i in. [89] pomiędzy 1991 a 2002 w 35 oczyszczalniach stosowano do oczyszczania odcieków kombinacje tych procesów. W okresie tym rocznie przez oczyszczanie przepływało od 10 000 do 150 000 m<sup>3</sup> odcieków, w których poziom ChZT wahał się w zakresie od 2000 do 4000 mg/l.

W ostatnich latach coraz częściej stosowane są metody łączące dwa procesy AOPs, np.  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  [71]. Jak podają Cortez i in. [30] stosowanie ozonu w kombinacji z nadtlenkiem wodoru sprzyja produkcji rodników hydroksylowych i przyspiesza usuwanie trudnobiodegradowalnej substancji organicznej ze złożonych matryc jakimi są ścieki czy odcieki. Cytowani autorzy porównali efektywność oczyszczania ścieków przy zastosowaniu reakcji Fentona oraz różnych metod AOPs bazujących na zastosowaniu ozonu ( $\text{O}_3$ ,  $\text{O}_3/\text{OH}^-$  - pH>7;  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ). Dla reakcji Fentona (pH 3, stosunek molowy  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$  3, dawka żelaza 4 mmol/l, 40 minutowy czas reakcji) uzyskali 46% stopień degradacji związków organicznych wyrażony jako ChZT oraz wzrost ilorazu  $\text{BZT}_5/\text{ChZT}$  z 0,01 do 0,15. Natomiast dla metody łączącej ozonowanie z aplikacją nadtlenku wodoru (400 mg/l) wartości ww. wskaźników były znacznie wyższe i kształtowały się następująco 72% oraz 0,24. Niemniej jednak kosz-

ty operacyjne szacunkowo obliczone przez autorów były znacznie wyższe w porównaniu do reakcji Fentona i wynosiły odpowiednio 25,6 €/m<sup>3</sup> g ChZT przy 8,2 €/m<sup>3</sup> g ChZT dla reakcji Fentona. Z kolei Amr i Aziz [9] dowiedli, że połączenie procesu Fentona i ozonowania pozwala na zwiększenie efektywności oczyszczania w porównaniu do ich oddzielnego stosowania czy konfiguracji, w której ozonowanie poprzedzono procesem Fentona. Dla procesu hybrydowego stopień obniżenia ChZT, barwy i azotu amonowego wynosił odpowiednio 65%, 98% oraz 12%. Podczas, gdy dla samego Fentona wartości wymienionych parametrów wynosiły kolejno 55%, 71% i 7%, natomiast dla samego ozonowania kształtowały się na jeszcze niższym poziomie (15%, 27% i 0%).

Elektrochemiczne utlenianie, które przeprowadza się na diamentowych elektrodach zawierających domieszkę boru (boron-doped diamond (BDD) anodes) w ostatnich latach cieszy się dużym zainteresowaniem. Za jego stosowaniem przemawia przede wszystkim wysoki stopień usuwania z odcieków azotu amonowego oraz trudno, a nawet wręcz niebiodegradowalnych związków organicznych [11,70]. Jak podają Canizares i in. [23] technologia ta pozwala na niemal całkowitą mineralizację substancji organicznej z odpadów, ścieków. Fakt ten związany jest z tym, że jej mechanizm obejmuje nie tylko bezpośrednie utlenianie związków, ale też pośrednie ze względu na wytwarzanie podczas oczyszczania rodników hydroksylowych oraz innych utleniaczy. Wysoka efektywność oczyszczania sprawia, że metoda ta może z powodzeniem konkurować z metodą Fentona [23]. Przykładowo, Fernandes i in. [35] udowodnili korzystny wpływ połączonego układu elektrokoagulacji (EC, elektroda z żelaza) i anodowych procesów utleniania (AO) na biodegradowalność odcieków. Dla najbardziej optymalnych warunków (3 h EC bez korekty pH, a następnie 8h AO i gęstości prądu 700 mA/cm<sup>2</sup>) odnotowali wzrost ilorazu BZT<sub>5</sub>/ChZT z 0,3 do 0,88 przy 95% obniżeniu ChZT. Dla testowanego układu zaobserwowano również bardzo wysoki stopień usunięcia z odcieków wszystkich form azotu oraz metali ciężkich. Chrom był niemal całkowicie usuwany podczas EC, cynk częściowo, pozostała jego ilość eliminowana w AO. Natomiast stężenie ostatniego z monitorowanych metali (żelaza) rosło podczas EC, a malało w trakcie AO, przy czym odnotowano wzrost stopienia jego usuwania wraz ze wzrostem gęstości prądu.

Inną ciekawą opcją dla oczyszczania odcieków, a w zasadzie do ich wstępnej obróbki przed procesem biologicznym jest fotoelektroutlenianie. Metoda ta zdaniem Müllera i in. [70] szczególnie przydatna może być dla odcieków ze starych składowisk, zawierających w swym składzie duże ilości trudno rozkładalnych albo wręcz niebiodegradowalnych składników organicznych. Efektywność procesu uzależniona jest od mocy stosowanej lampy oraz gęstości prądu. Dla najlepszego z testowanych rozwiązań (400 W; 31,5 mA/cm<sup>2</sup>) autorzy uzyskali 53% i 61% obniżenie azotu amonowego oraz ChZT.

### 3.3. PROCESY MEMBRANOWE

Do oczyszczania odcieków składowiskowych stosowane są głównie procesy membranowe, których siłą napędową jest różnica ciśnień, a mianowicie: odwrócona osmoza (RO-Reverse osmosis), ultrafiltracja (UF-ultrafiltration), nanofiltracja (NF-nanofiltration) oraz mikrofiltracja (MF-microfiltration). Główną ich wadą są wysokie koszty inwestycyjne, duża konsumpcja energii, generowanie dużych ilości koncentratu oraz fouling membran, a co za tym idzie konieczność ich intensywnego czyszczenia, co z kolei wpływa na skrócenie ich żywotności oraz obniżenie produktywności procesu [18, 72, 95].

MF jest interesującą techniką separacji cząstek o wymiarach 0,02–10  $\mu\text{m}$ , których wydzielenie innymi metodami (np. sedymentacją, wirowaniem) jest nieopłacalne ekonomicznie [6]. Z tego względu w oczyszczaniu odcieków MF stosowana jest jedynie na etapie wstępnej obróbki odcieków, celem usunięcia z nich koloidów i zawiesiny, a co za tym idzie przygotowania do kolejnego etapu oczyszczania [82]. W literaturze jednak jedynie Piatkiewicz i in. [76] stosowali proces MF do wstępnej filtracji, uzyskując obniżenie ChZT na poziomie 25–35%. W ostatnich latach proces ten jest jednak bardzo często kojarzony z procesami fizykochemicznymi, takimi jak adsorpcja czy koagulacja, co pozwala na zmniejszenie zjawiska foulingu membrany, a co za tym idzie podwyższenie efektywności procesu.

W NF generalnie stosowane są membrany wykonane z polimerowych filmów o cut-off zawartym w przedziale od 200 do 2000 Da [82]. Dużą zaletą membran NF jest niższe ciśnienie robocze (350 do 1000 kPa), wyższy strumień filtracji w porównaniu z RO oraz lepsza retencja niż w przypadku UF [59]. Jak podaje Renou i in. [82] przy zastosowaniu NF niezależnie od materiału, z którego wykonano membranę, przy średniej prędkości przepływu 3 m/s, i transmembranowym ciśnieniu pomiędzy 6 a 30 Ba można uzyskać 60–70% obniżenie ChZT i ok. 50% usunięcie azotu amonowego.

Przy zastosowaniu UF można efektywnie usuwać z odcieków makrocząstki, niemniej efektywność procesu silnie uzależniona jest od materiału, z którego wykonano membranę [82]. Przykładowo, dla membrany płaskiej z PVC (punkt odcięcia – cut-off 20–55 kDa, powierzchnia 0,0155  $\text{m}^2$ , początkowe ChZT 1660 mg/l) Bohdziewicz i in. [21] odnotowała obniżenie ChZT o 50%, a w badaniach Piatkiewicz i in. [76] dla membrany rurowej (Membrana GmbH / UltraPES, punkt odcięcia – cut-off 50-80kDa, powierzchnia 0,15  $\text{m}^2$ , początkowe ChZT 1700 mg/l) wartość omawianego wskaźnika wynosiła 5–10%. Najczęściej jednak proces podobnie jak MF stosowany jest do wstępnego oczyszczania odcieków, na przykład przed procesem RO, celem usunięcia z nich składników o dużej masie molowej, które mogłyby negatywnie wpłynąć na pracę membrany [82].

W reaktorach MBR najczęściej stosowane są membrany ultrafiltracyjne oraz mikrofiltracyjne. Wspomniane reaktory wydają się ciekawą alternatywą dla konwencjo-

nalnych biologicznych systemów. Za ich zastosowaniem przemawia wysoka efektywność procesu oczyszczania (90% obniżenie BZT<sub>5</sub> i azotu amonowego, 75% i wyższe ChZT) uzyskiwana przy znacznie krótszym czasie zatrzymania oraz zdecydowanie wyższym obciążeniu ładunkiem zanieczyszczeń w porównaniu do systemów konwencjonalnych. Ponadto dowiedziono, że reaktory te pracują stabilnie mimo dużych wahań nie tylko składu odcieków, ale także ich warunków operacyjnych. Dodatkowo wykazano również wysoką skuteczność reaktorów MBR w usuwaniu mikrozanieczyszczeń np. farmaceutyków, bifenoli [3]. Przykładowo, Puszczało i in. [78] do reaktora MBR wprowadzali mieszaninę ścieków syntetycznych oraz odcieków (ich objętość we wsadzie wahała się od 3 do 40% obj.) charakteryzujących się wysokim stężeniem azotu amonowego (1000 mg/l), niskim ilorazem BZT<sub>5</sub>/ChZT (średnia 0,06). Stężenie osadów w reaktorze w trakcie badań utrzymywane było w zakresie 3,5–4,0 g/l, OLR osiągał wartość 0,1 g ChZT/g s.m.d, a system opracował w 12 godzinnym cyklu pracy. Dla podanej konfiguracji dla wszystkich testowanych mieszanin autorzy odnotowali wysoki, około 90%, stopień usunięcia zanieczyszczeń organicznych, najlepsze rezultaty uzyskano jednak dla mieszaniny z 10% obj. dodatkiem odcieków (>98% i 89% obniżenie odpowiednio BZT<sub>5</sub> i ChZT). Również Hasar i in. [47] odnotowali wysoką efektywność oczyszczania dla mieszanin ścieków oraz odcieków. Stosując zanurzony bioreaktor membranowy (sMBR-submerged membrane bioreactor) przy obciążeniu 3,6–6,0 g ChZT/g zawiesiny organicznej, uzyskali obniżenie o 72–99% ChZT oraz o 82–89% azotu (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>+NO<sub>3</sub><sup>-</sup>+NH<sub>4</sub><sup>+</sup>). Natomiast Chiemchaisri i in. [27] zastosowali dwustopniowy bioreaktor membranowy do oczyszczania częściowo ustabilizowanych odcieków. System składał się ze zbiornika beztlenowego oraz zbiornika tlenowego z zanurzoną w nim membraną typu "hollow fiber". Testowane w pracy OLR wahało się w zakresie 5,21 do 14,64 g ChZT/g s.m.d. W okresie stabilnej pracy reaktorów odnotowano obniżenie BZT<sub>5</sub>, ChZT, NH<sub>3</sub> oraz TKN odpowiednio o 99,6; 68; 89 i 86%. Innym ciekawym rozwiązaniem wykorzystującym reaktor MBR do oczyszczania odcieków jest układ zaproponowany przez Li i in. [59], składający się ze zbiornika wstępnej beztlenowej obróbki odcieków, reaktora MBR (dwa moduły membranowe wykonane z PVDF o powierzchni 0,5 m<sup>2</sup> 0,1μm) oraz zewnętrznej membrany UF typu "hollow fiber" (koncentrat recyrkulowany do reaktora). W rozwiązaniu tym efektywność obniżenia ChZT w reaktorze MBR wynosiła 87%, a azotu amonowego w przybliżeniu 100%. W literaturze znane są również przykłady układów zintegrowanych, w których procesy oczyszczania odcieków w reaktorze MBR połączono z innymi procesami membranowymi. Jak już wcześniej sygnalizowano w pracy połączenie reaktorów MBR z RO lub NF pozwala na poprawę efektywności procesu. Zastosowanie innych procesów membranowych po oczyszczeniu w reaktorze jest szczególnie efektywne dla odcieków ze starych składowisk [3]. Przykładowo, dla systemu MBR+NF [83] oraz MBR+RO [4] odnotowano obniżenie ChZT oraz azotu amonowego odpowiednio o 98 i 100% oraz 97 (38% po MBR, kolejne 59% po RO) i 96%. Natomiast Insel i in. [53] odcieki po oczyszczeniu w reaktora-

rze MBR kierowali na NF i RO membrany, działanie te pozwoliło na zwiększenie obniżenia ChZT oraz azotu aż do 99%.

Jedną z najefektywniejszych i najbardziej obiecujących technik membranowy stosowanych do oczyszczania odcieków wydaje się być odwrócona osmoza [72]. O dużym potencjale RO może świadczyć fakt, że na przestrzeni ostatniej dekady na składowiskach odpadów północnej Europy, Ameryki Północnej i Dalekim Wschodzie zainstalowano ponad sto systemów technologicznych wykorzystujących do oczyszczania odcieków proces odwróconej osmozy. W Europie największy obiekt tego typu zlokalizowany jest w Niemczech w miejscowości Ihlenberg. W tej dwustopniowej instalacji do oczyszczania odcieków na pierwszym stopniu stosowany jest moduł DT o powierzchni 1147 m<sup>2</sup>, a na drugim moduł spiralny o powierzchni 768 m<sup>2</sup> [98].

Eksperymentalne badania zestawione w pracy przeglądowej Renou i in. [82] pokazują, że technologie oparte na RO charakteryzują się wysoką efektywności. W zestawionych w pracy artykułach odnotowywano obniżenie ChZT oraz metali odpowiednio wyższe niż 98% i 99%. Natomiast Liu i in. [64] stosując moduł dyskowo-rurowy (DT-disc-tube module) uzyskali obniżenie ChZT, węgla organicznego, przewodności właściwej oraz azotu amonowego odpowiednio o 99,2–99,7%; 99,2%; 99,6% oraz ponad 98%. Autorzy również zaobserwowali ponad 99,9% usunięcie jonów wapnia, baru i magnezu. Z kolei Şchiopu i in. [97] stosując wstępne oczyszczanie odcieków na drodze filtracji (m.in. na filtrach piaskowych i kasetach z filtrem-filter cartridge), a następnie kierując je na moduł DT odnotowali ponad 90% obniżenie monitorowanych wskaźników (m.in. ChZT, azot amonowy, przewodność właściwa). Obserwowane w trakcie badań wahania wydajności separacji (94–100%) i strumienia permeatu (14–22 l/m<sup>2</sup>h) zdaniem autorów były wynikiem wzrostu ciśnienia osmotycznego, jak również efektem obserwowanych zwykle przy stosowaniu technik membranowych trudności technicznych takich jak: foulingu, scalingu oraz polaryzacji stężeniowej. Równie wysoką efektywność, jak wcześniej cytowani autorzy, odnotowali Šír i in. [98]. W instalacji pilotażowej zaobserwowali obniżenie stężenia nieorganicznych soli w odciekach z 7200 mg/l do 50 mg/l, co koresponduje z 99,3% ich usunięciem. Natomiast dla związków organicznych wyrażonych jako zmiany stężenia ogólnego węgla organicznego (TOC-total organic carbon) odnotowano obniżenie wartości podanego wskaźnika z 225,6 mg/l do 6,2 mg/l, co odpowiada jego usunięciu na poziomie 97,3%. Zaobserwowano również, że zmiana pH odcieków (z pH 7,7 do 5,0) skutkowała niższym stężeniem azotu amonowego w permeacie (obniżenie z 8,53 mg/l do 4,82 mg/l), a co więcej nie odnotowano wytrącania na powierzchni membrany żadnych niepożądanych składników. Równie wysoką wydajność procesu RO odnotował również Talalaj [99]. Średni stopień obniżenia ChZT, przewodności, azotu amonowego, cyjanków, żelaza, chlorków, siarczanów czy siarczków wynosił odpowiednio 97; 97,2; 98,7; 93; 97,6; 98; 83 i 86%.

Mimo licznych korzyści nie należy jednak zapominać o wadach RO, takich jak zanieczyszczenie membran, a także generowanie dużej objętości koncentratu, który również należy w jakiś sposób zagospodarować [72].

#### 4. PODSUMOWANIE

Żadna z przedstawionych w pracy metod oczyszczania nie jest uniwersalna, każda ma swoje zalety jak również wady. Sprawę dodatkowo komplikuje zmienność jakościowa i ilościowa odcieków w czasie. Wszystko to sprawia, że dobór metody powinien być dostosowany do właściwości konkretnych odcieków, a co za tym idzie poprzedzony badaniami laboratoryjnymi. Obok charakterystyki odcieków przy wyborze techniki oczyszczania należy uwzględnić również: możliwości techniczne, wymagania odnośnie jakości odcieków, a co za tym idzie uregulowania prawne ich dotyczące, wpływ na środowisko, a także aspekt ekonomiczny.

Tabela 4. Porównanie różnych metod oczyszczania [52]

Metoda	Rodzaj odcieków			Ekonomia powierzchni	Koszty*
	Młode	Średnie	Stare		
Biologiczne					
AC	+	+/-	-	-	wysokie
SBR	+	+/-	-	+	średnie
BAF	+	+/-	+/-	+	wysokie
Laguny	+	+/-	-	-	wysokie
UASB	+	+/-	+/-	+	średnie
MBR	+	+/-	+/-	-	wysokie
Fizykochemiczne					
K/F	-	+/-	+/-	+/-	średnie
Strącanie	-	+/-	-	+/-	średnie
Adsorpcja	-	+/-	+	+	średnie
Chemiczne utlenianie	-	+/-	+/-	+	wysokie
Stripping	-	+/-	+/-	-	wysokie
Procesy membranowe					
MF	-	-	-	+	wysokie
UF	+/-	+/-	+/-	+	wysokie
NF	+	+	+	+	wysokie
RO	+	+	+	+	wysokie
AC - osad czynny; BAF - filtry tlenowe; K/F - koagulacja/flokulacja; + - dobra; - niska, +/- - dostateczna * - koszty instalacyjne i operacyjne					

Na pewne ograniczone rozeznanie w kwestii doboru metody w zależności od rodzaju odcieków pozwalają dane zestawione w tabeli 4. Analizując je można stwierdzić, że w przypadku odcieków młodych interesującą opcją wydają się procesy biologiczne, a w przypadku odcieków starych metody fizyko-chemiczne czy membranowe. Jednakże przedstawione w artykule wyniki licznych badań wyraźnie pokazują, że najbardziej efektywne są kombinacje różnych metod. Niekiedy powstające w ten sposób układy są bardzo złożone i obejmują kilka procesów jednostkowych.

Złożoność medium jakim są odcieki sprawia, że wciąż poszukiwane są nowe rozwiązania i optymalizowane już istniejące. Dobrym przykładem potwierdzającym tę tezę są na przykład mikrobiologiczne ogniwa paliwowe (MFCs) czy kolejne modyfikacje reakcji Fentona. Zresztą idea produkcji energii elektrycznej przy zastosowaniu MFCs bez doprowadzania dodatkowych substratów, reagentów chemicznych czy inoculum, przy jednoczesnym usuwaniu związków organicznych wydaje się szczególnie interesującą opcją.

*Źródło finansowania: BS/PB-401-301/13.*

#### LITERATURA

- [1] ABBAS A.A., JINGSONG G., PING L.Z., YING Y.P., AL-REKABI W.S., *Review on Landfill Leachate Treatments*, American Journal of Applied Sciences, 2009, Vol. 6, No. 4, 672–684.
- [2] ABOOD A.R., BAO J., ABUDI Z.N., ZHENG D., GAO C., *Pretreatment of nonbiodegradable landfill leachate by air stripping coupled with agitation as ammonia stripping and coagulation–flocculation processes*, Clean Technologies and Environmental Policy, 2013, Vol. 15, No. 6, 1069–1076.
- [3] AHMED F.N., LAN C.Q., *Treatment of landfill leachate using membrane bioreactors: a review*, Desalination, 2012, Vol. 287, 41–54.
- [4] AHN W.Y., KANG M.S., YIM S.K., CHOI K.H., *Advanced landfill leachate treatment using an integrated membrane process*, Desalination, 2002, Vol. 149, No. 1, 109–114.
- [5] ALVAREZ-VAZQUEZ H., JEFFERSON B., JUDD S.J., *Membrane bioreactors vs conventional biological treatment of landfill leachate: a brief review*, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2004, Vol. 79, No. 10, 1043–1049.
- [6] AMEEN E.S., MUIYIBI S.A., ABDULKARIM M.I., *Microfiltration of pretreated sanitary landfill leachate*, The Environmentalist, 2011, Vol. 31, No. 3, 208–215.
- [7] AMIRI A., SABOUR M.R., *Multi-response optimization of Fenton process for applicability assessment in landfill leachate treatment*, Waste Management, 2014, Vol. 34, No. 12, 2528–2536.
- [8] AMOKRANE A., COMEL C., VERON J., *Landfill leachates pretreatment by coagulation–flocculation*, Water Research, 1997, Vol. 31, No. 11, 2775–2782.
- [9] AMR S.S.A., AZIZ H.A., *New treatment of stabilized leachate by ozone/Fenton in the advanced oxidation process*, Waste Management, 2012, Vol. 32, No. 9, 1693–1698.
- [10] AMR S.S.A., AZIZ H.A., ADLAN M.N., BASHIR M.J., *Pretreatment of stabilized leachate using ozone/persulfate oxidation process*, Chemical Engineering Journal, 2013, Vol. 221, 492–499.

- [11] ANGLADA A., URTIAGA A., ORTIZ I., *Contributions of electrochemical oxidation to waste-water treatment: fundamentals and review of applications*, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2009, Vol. 84, No. 12, 1747–1755.
- [12] AYDIN F., KULEYIN A., *The effect of modification and initial concentration on ammonia removal from leachate by zeolite*, Word Academy of Science, Engineering and Technology, 2011, Vol. 5., 250–253.
- [13] AZIZ S.Q., AZIZ H.A., YUSOFF M.S., BASHIR M.J., *Landfill leachate treatment using powdered activated carbon augmented sequencing batch reactor (SBR) process: Optimization by response surface methodology*, Journal of Hazardous Materials, 2011, Vol. 189, No. 1, 404–413.
- [14] AZIZ S.Q., AZIZ H.A., MOJIRI A., BASHIR M.J.K., AMR S.S.A., *Landfill Leachate Treatment Using Sequencing Batch Reactor (SBR) Process: Limitation of Operational Parameters and Performance*, International Journal of Scientific Research in Knowledge (IJSRK), 2013, Vol. 1, No. 3, 34–43.
- [15] BAIG S., COULOMB I., COURANT P., LIECHTI P., *Treatment of landfill leachates: Lapeyrouse and Satrod case studies*, Ozone Science & Engineering, 1999, Vol. 21, No. 1, 1–22.
- [16] BANEL A., *Opracowywanie i porównanie chromatograficznych metodok oznaczania krótkolancuchowych kwasów alkanomonokarboksyliowych w próbkach wodnych i stałych*, Rozprawa doktorska, Gdańsk 2010.
- [17] BARBUSIŃSKI K., PIECZYKOLAN B., *COD removal from landfill leachate Rusing oxidation and coagulation*, Architecture Civil Engineering Environment, 2010, Vol. 4, 93–100
- [18] BARJOVEANU G., TEODOSIU C., *Modeling and simulation of an ultrafiltration process for the removal of suspended solids and colloids from wastewater*, Environmental Engineering and Management Journal, 2010, Vol. 9, No. 3, 361–371.
- [19] BERNARDO-BRICKER A.R., SINGH S.K., TROVÓ A.G., TANG W.Z., TACHIEV G., *Biodegradability Enhancement of Mature Landfill Leachate Using Fenton Process under Different COD Loading Factors*, Environmental Processes, 2014, Vol. 1, No. 3, 207–219.
- [20] BILITEWSKI B., HÄRDITL G., MAREK K., *Podręcznik gospodarki odpadami: teoria i praktyka*, Wydawnictwo " Seidel-Przywecki", 2006.
- [21] BOHDZIEWICZ J., BODZEK M., GÓRSKA J., *Application of pressure-driven membrane techniques to biological treatment of landfill leachate*, Process Biochemistry, 2001, Vol. 36, No. 7, 641–646.
- [22] CAMPOS J.C., MOURA D., COSTA A.P., YOKOYAMA L., ARAUJO F.V.D.F., CAMMAROTA M.C., CARDILLO L., *Evaluation of pH, alkalinity and temperature during air stripping process for ammonia removal from landfill leachate*, Journal of Environmental Science and Health, 2013, Part A, Vol. 48, No. 9, 1105–1113.
- [23] CANIZARES P., PAZ R., SÁEZ C., RODRIGO M.A., *Costs of the electrochemical oxidation of wastewaters: a comparison with ozonation and Fenton oxidation processes*, Journal of Environmental Management, 2009, Vol. 90, No. 1, 410–420.
- [24] CASTRILLÓN L., FERNÁNDEZ-NAVA Y., ULMANU M., ANGER I., MARANON E., *Physico-chemical and biological treatment of MSW landfill leachate*, Waste Management, 2010, Vol. 30, No. 2, 228–235.
- [25] CHAN G.Y.S., CHU L.M., WONG M.H., *Effects of leachate recirculation on biogas production from landfill co-disposal of municipal solid waste, sewage sludge and marine sediment*, Environmental Pollution, 2002, Vol. 118, No. 3, 393–399.
- [26] CHEN Y.N., LIU C.H., NIE J.X., LUO X.P., WANG D.S., *Chemical precipitation and biosorption treating landfill leachate to remove ammonium-nitrogen*, Clean Technologies and Environmental Policy, 2013, Vol. 15, No. 2, 395–399.



- [27] CHIEMCHAISRI C., CHIEMCHAISRI W., NINDEE P., CHANG C.Y., YAMAMOTO K., *Treatment performance and microbial characteristics in two-stage membrane bioreactor applied to partially stabilized leachate*, Water Science and Technology, 2011, Vol. 64, No. 5, 1064–1072.
- [28] CHUNG J., KIM S., BAEK S., LEE N.H., PARK S., LEE J., LEE H., BAE W., *Acceleration of aged-landfill stabilization by combining partial nitrification and leachate recirculation: A field-scale study*, Journal of Hazardous Materials, 2015, Vol. 285, 436–444.
- [29] CORTEZ S., TEIXEIRA P., OLIVERIA R., MOTA M., *Fenton's oxidation as post-treatment of a mature landfill leachate*, International Journal of Civil and Environmental Engineering, 2010, Vol. 2, 40–43.
- [30] CORTEZ S., TEIXEIRA P., OLIVEIRA R., MOTA M., *Evaluation of Fenton and ozone-based advanced oxidation processes as mature landfill leachate pre-treatments*, Journal of Environmental Management, 2011, Vol. 92, No. 3, 749–755.
- [31] COTMAN M., GOTVAJN A.Z., *Comparison of different physico-chemical methods for the removal of toxicants from landfill leachate*, Journal of Hazardous Materials, 2010, Vol. 178, 298–305.
- [32] DENG Y., ENGLEHARDT J.D., *Treatment of landfill leachate by the Fenton process*, Water Research, 2006, Vol. 40, No. 20, 3683–3694.
- [33] DŁUGOSZ J., *Characteristics of the composition and quantity of leachate from municipal landfills-a review*, Archives of Waste Management and Environmental Protection, 2012, Vol. 14, No. 4, 19–30.
- [34] DŁUGOSZ J., *Fenton method and its modifications in the treatment leachate-for review*, Archives of Waste Management and Environmental Protection, 2014, Vol. 16, No. 4, 33–42.
- [35] FERNANDES A., SPRANGER P., FONSECA A.D., PACHECO M.J., CIRÍACO L., LOPES, A., *Effect of electrochemical treatments on the biodegradability of sanitary landfill leachates*, Applied Catalysis B: Environmental, 2014, Vol. 144, 514–520
- [36] FERRAZ F.M., POVINELLI J., POZZI E., VIEIRA E.M., TROFINO J.C., *Co-treatment of landfill leachate and domestic wastewater using a submerged aerobic biofilter*, Journal of environmental management, 2014, Vol. 141, 9–15.
- [37] FOO K.Y., HAMEED B.H., *An overview of landfill leachate treatment via activated carbon adsorption process*, Journal of Hazardous Materials, 2009, Vol. 171, No. 1, 54–60.
- [38] FOO K.Y., LEE L.K., HAMEED B.H., *Batch adsorption of semi-aerobic landfill leachate by granular activated carbon prepared by microwave heating*, Chemical Engineering Journal, 2013, Vol. 222, 259–264.
- [39] GANESH K., JAMBECK J.R., *Treatment of landfill leachate using microbial fuel cells: Alternative anodes and semi-continuous operation*, Bioresource technology, 2013, Vol. 139, 383–387.
- [40] GAO N.F., KUME S., WATARI K., *Zeolite-carbon composites prepared from industrial wastes:(II) evaluation of the adaptability as environmental materials*, Materials Science and Engineering: A, 2005, Vol. 404, No. 1, 274–280.
- [41] GARCÍA H., RICO J., GARCÍA P.A., *Comparison of anaerobic treatment of leachates from an urban-solid-waste landfill at ambient temperature and at 35 C*, Bioresource Technology, 1996, Vol. 58, No. 3, 273–277.
- [42] GIRCZYS J., *Procesy utylizacji odpadów stałych*, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2004, Seria Monografie 100.
- [43] GREENMAN J., GÁLVEZ A., GIUSTI L., IEROPOULOS I., *Electricity from landfill leachate using microbial fuel cells: comparison with a biological aerated filter*, Enzyme and Microbial Technology, 2009, Vol. 44, No. 2, 112–119.
- [44] GUO J.S., ABBAS A.A., CHEN Y.P., LIU Z.P., FANG F., CHEN P., *Treatment of landfill leachate using a combined stripping, Fenton, SBR, and coagulation process*, Journal of Hazardous Materials, 2010, Vol. 178, No. 1, 699–705.

- [45] HAGMAN M., HEANDER E., JANSEN J.L.C., *Advanced oxidation of refractory organics in leachate—potential methods and evaluation of biodegradability of the remaining substrate*, Environmental technology, 2008, Vol. 29, No. 9, 941–946.
- [46] HALIM A.A., AZIZ H.A., JOHARI M.A.M., ARIFFIN K.S., *Comparison study of ammonia and COD adsorption on zeolite, activated carbon and composite materials in landfill leachate treatment*, Desalination, 2010, Vol. 262, No. 1, 31–35.
- [47] HASAR H., IPEK U., KINACI C., *Joint treatment of landfill leachate with municipal wastewater by submerged membrane bioreactor*, Water Science and Technology, 2009, Vol. 60, No. 12, 3121–3127.
- [48] HASAR H., UNSAL S.A., IPEK U., KARATAS S., CINAR O., YAMAN C., KINACI C., *Stripping/flocculation/membrane bioreactor/reverse osmosis treatment of municipal landfill leachate*, Journal of Hazardous Materials, 2009b, Vol. 171, No. 1, 309–317.
- [49] HAZIK K., *Technologie oczyszczania odcieków z wysypisk odpadów komunalnych, woda-ścieki-odpady w środowisku*, Wydawnictwa Wyższej Szkoły Inżynierskiej, Zielona Góra 1994.
- [50] HERMOSILLA D., CORTIJO M., HUANG C.P., *Optimizing the treatment of landfill leachate by conventional Fenton and photo-Fenton processes*, Science of the Total Environment, 2009, Vol. 407, No. 11, 3473–3481.
- [51] HUANG H., XIAO D., ZHANG Q., DING L., *Removal of ammonia from landfill leachate by struvite precipitation with the use of low-cost phosphate and magnesium sources*, Journal of Environmental Management, 2014, Vol. 145, 191–198.
- [52] IFEANYICHUKWU, M.J., *New Leachate Treatment Methods*, Master Thesis, Water and Environmental Engineering, Department of Chemical Engineering, Lund University 2008.
- [53] INSEL G., DAGDAR M., DOGRUEL S., DIZGE N., COKGOR E.U., KESKINLER B., *Biodegradation characteristics and size fractionation of landfill leachate for integrated membrane treatment*, Journal of Hazardous Materials, 2013, Vol. 260, 825–832.
- [54] JURCZYK Ł., KOC-JURCZYK J., *Changes in the approach to waste disposal and generation of the leachate*, Changes, 2014, Vol. 16, No. 1, 31–40.
- [55] KETTUNEN R.H., RINTALA J.A., *Performance of an on-site UASB reactor treating leachate at low temperature*, Water Research, 1988, Vol. 32, No. 3, 537–546.
- [56] KILIC M.Y., YONAR T., MERT B.K., *Landfill Leachate Treatment by Fenton and Fenton-Like Oxidation Processes*, Clean–Soil, Air, Water, 2014, Vol. 42, No. 5, 586–593.
- [57] KIM B.H., CHANG I.S., GADD G.M., *Challenges in microbial fuel cell development and operation*, Applied Microbiology and Biotechnology, 2007, Vol. 76, No. 3, 485–494.
- [58] KURNIWAN T.A., LO W.H., CHAN G.Y., *Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate*, Journal of Hazardous Materials, 2006, Vol. 129, No. 1, 80–100.
- [59] LI G., WANG W., DU Q., *Applicability of nanofiltration for the advanced treatment of landfill leachate*, Journal of Applied Polymer Science, 2010, Vol. 116, No. 4, 2343–2347.
- [60] LI H.S., ZHOU S.Q., SUN Y.B., FENG P., *Advanced treatment of landfill leachate by a new combination process in a full-scale plant*, Journal of Hazardous Materials, 2009, Vol. 172, No. 1, 408–415.
- [61] LI X.Z., ZHAO Q.L., HAO X.D., *Ammonium removal from landfill leachate by chemical precipitation*, Waste Management, 1999, Vol. 19, No. 6, 409–415.
- [62] LI Y., LU A., DING H., WANG X., WANG C., ZENG C., YAN Y., *Microbial fuel cells using natural pyrrhotite as the cathodic heterogeneous Fenton catalyst towards the degradation of biorefractory organics in landfill leachate*, Electrochemistry Communications, 2010, Vol. 12, No. 7, 944–947.
- [63] LIN S.H., CHANG C.C., *Treatment of landfill leachate by combined electro-Fenton oxidation and sequencing batch reactor method*, Water Research, 2000, Vol. 34, No. 17, 4243–4249.

- [64] LIU Y., LI X., WANG B., LIU S., *Performance of landfill leachate treatment system with disc-tube reverse osmosis units*, *Frontiers of Environmental Science and Engineering in China*, 2008, Vol. 2, No. 1, 24–31.
- [65] LOPEZ A., PAGANO M., VOLPE A., DI PINTO A.C., *Fenton's pre-treatment of mature landfill leachate*, *Chemosphere*, 2004, Vol. 54, No. 7, 1005–1010.
- [66] MAHMUD K., HOSSAIN M.D., SHAMS S., *Different treatment strategies for highly polluted landfill leachate in developing countries*, *Waste Management*, 2012, Vol. 32, No. 11, 2096–2105.
- [67] MACHAJSKI J., OLEARCZYK D., *Bilans wodny w obrębie składowiska odpadów komunalnych*, *Infrastruktura i Ekologia Terenów Wiejskich*, 2008, 07.
- [68] MANCZARSKI P., LEWICKI R., *Wytyczne dotyczące zamykania i rekultywacji składowisk odpadów komunalnych*, *Narodowy Fundusz Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej*, 2012.
- [69] MORADI M., GHANBARI F., *Application of response surface method for coagulation process in leachate treatment as pretreatment for Fenton process: Biodegradability improvement*, *Journal of Water Process Engineering*, 2014, Vol. 4, 67–73.
- [70] MÜLLER G.T., GIACOBBO A., DOS SANTOS CHIARAMONTE E.A., RODRIGUES M.A.S., MENEGUZZI A., BERNARDES A.M., *The effect of sanitary landfill leachate aging on the biological treatment and assessment of photoelectrooxidation as a pre-treatment process*, *Waste Management*, 2014, Vol. 36, 177–183.
- [71] NAUMCZYK J., PROKURAT I., MARCINOWSKI P., *Landfill Leachates Treatment by  $H_2O_2/UV, O_3/H_2O_2$ , Modified Fenton, and Modified Photo-Fenton Methods*, *International Journal of Photoenergy*, 2012, Vol. 2012, 1–9.
- [72] NECZAJ E., *Ultradźwiękowe wspomaganie biologicznego oczyszczania odcieków wysypiskowych*, *Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej*, Częstochowa 2010.
- [73] NIVALA J., HOOS M.B., CROSS C., WALLACE S., PARKIN G., *Treatment of landfill leachate using an aerated, horizontal subsurface-flow constructed wetland*, *Science of the Total Environment*, 2007, Vol. 380, No. 1, 19–27.
- [74] OZTURK I., ALTINBAS M., KOYUNCU I., ARIKAN O., GOMEZ-YANGIN C., *Advanced physico-chemical treatment experiences on young municipal landfill leachates*, *Waste Management*, 2003, Vol. 23, No. 5, 441–446.
- [75] PATEL I.A., DESAI H.H., *Ammonium Removal from Landfill Leachate by Chemical Precipitation*, *International Journal of Innovative Research and Development*, 2014, Vol. 3, No. 7, 116–126.
- [76] PIATKIEWICZ W., BIEMACKA E., SUCHECKA T., *A polish study: treating landfill leachate with membranes*, *Filtration and Separation*, 2001, Vol. 38, No. 6, 22–26.
- [77] PUIG S., SERRA M., COMA M., CABRÉ M., BALAGUER M.D., COLPRIM J., *Microbial fuel cell application in landfill leachate treatment*, *Journal of Hazardous Materials*, 2011, Vol. 185, No. 2, 763–767.
- [78] PUSZCZAŁO E., BOHDZIEWICZ J., ŚWIERCZYŃSKA A., *The influence of percentage share of municipal landfill leachates in a mixture with synthetic wastewater on the effectiveness of a treatment process with use of membrane bioreactor*, *Desalination and Water Treatment*, 2010, Vol. 14, No. 1–3, 16–20.
- [79] RAGHAB S.M., EI MEGUID A.M.A., HEGAZI H.A., *Treatment of leachate from municipal solid waste landfill*, *HBRC Journal*, 2013, Vol. 9, No. 2, 187–192.
- [80] RASTOGI M., HOODA R., NANDAL M., SCHOLAR D., *Review on Anaerobic Treatment of Municipal Solid Waste with Leachate Recirculation*, *ChemInform*, 2015, Vol. 46, No. 6.
- [81] REINHART D.R., AL-YOUSFI A.B., *The impact of leachate recirculation on municipal solid waste landfill operating characteristics*, *Waste Management and Research*, 1996, Vol. 14, No. 4, 337–346.

- [82] RENO S., GIVAUDAN J.G., POULAIN S., DIRASSOUYAN F., MOULIN P., *Landfill leachate treatment: review and opportunity*, Journal of Hazardous Materials, 2008, Vol. 150, No. 3, 468–493.
- [83] ROBINSON T., *Membrane bioreactors: Nanotechnology improves landfill leachate quality*, Filtration and Separation, 2007, Vol. 44, No. 9, 38–39.
- [84] ROSIK-DULEWSKA C., *Podstawy gospodarki odpadami*, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2012.
- [85] ROZPORZĄDZENIE MINISTRA BUDOWNICTWA z dnia 14 lipca 2006 r. w sprawie sposobu realizacji obowiązków dostawców ścieków przemysłowych oraz warunków wprowadzania ścieków do urządzeń kanalizacyjnych (Dz.U. 2006 nr 136 poz. 964).
- [86] ROZPORZĄDZENIE MINISTRA ŚRODOWISKA w sprawie składowania odpadów (Dz.U. 2013, poz. 523).
- [87] SALEM Z., HAMOURI K., DJEMAA R., ALLIA K., *Evaluation of landfill leachate pollution and treatment*, Desalination, 2008, Vol. 220, No. 1, 108–114.
- [88] SEWWANDI B., SSRMDHR WIJESEKARA A.R., *Risk of Soil and Water Pollution by Heavy Metals in Landfill Leachate*, The 12<sup>th</sup> Annual Conference of Thai Society of Agricultural Engineering, “International Conference on Agricultural Engineering” (Novelty, Clean and Sustainable), Chon-Chan Pattaya Resort, Chonburi, Thailand; 31 March–1 April 2011.
- [89] SILVA T.F., SILVA M.E.F., CUNHA-QUEDA A.C., FONSECA A., SARAIVA I., BOAVENTURA R.A., VI-LAR V.J., *Sanitary landfill leachate treatment using combined solar photo-Fenton and biological oxidation processes at pre-industrial scale*, Chemical Engineering Journal, 2013, Vol. 228, 850–866.
- [90] SINGH S.K., TANG W.Z., *Statistical analysis of optimum Fenton oxidation conditions for landfill leachate treatment*, Waste Management, 2013, Vol. 33, No. 1, 81–88.
- [91] SOBIK K., *Badanie wpływu składowisk odpadów na środowisko gruntowo-wodne na przykładzie wybranych obiektów zlokalizowanych w obrębie zlewni Dunajca*, Rozprawa Doktorska, Kraków 2007.
- [92] SPONZA D.T., AĞDAĞ O.N., *Impact of leachate recirculation and recirculation volume on stabilization of municipal solid wastes in simulated anaerobic bioreactors*, Process Biochemistry, 2004, Vol. 39, No. 12, 2157–2165.
- [93] SUN H., PENG Y., SHI X., *Advanced treatment of landfill leachate using anaerobic–aerobic process: Organic removal by simultaneous denitrification and methanogenesis and nitrogen removal via nitrite*, Bioresource technology, 2015, Vol. 177, 337–345.
- [94] SUN H.W., YOU Y.J., GUO Y., *Biological Treatment of High Ammonium Content Urban Landfill Leachate Using an Anaerobic-Aerobic Process*, Advanced Materials Research, 2013, Vol. 781, 2095–2099.
- [95] SURMACZ-GÓRSKA J., *Oczyszczanie odcieków ze składowisk odpadów – przegląd stosowanych me-tod*, Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2003, Seria Energetyka 139.
- [96] SZYC J., *Odcieki ze składowisk odpadów komunalnych*, Wydawnictwo Naukowe Gabriel Borowski, Warszawa 2003.
- [97] ŞCHIOPU A.M., PIULEAC G.C., COJOCARU C., APOSTOL I., MĂMĂLIĞĂ I., GAVRILESCU M., *Reducing environmental risk of landfills: leachate treatment by reverse osmosis*, Environmental Engineering and Management Journal, 2012, Vol. 11, No. 12, 2319–2331.
- [98] ŠÍR M., PODHOLA M., PATOČKA T., HONZAJKOVÁ Z., KOCUREK P., KUBAL M., KURAŠ M., *The effect of humic acids on the reverse osmosis treatment of hazardous landfill leachate*, Journal of Hazardous Materials, 2012, Vol. 207, 86–90.
- [99] TALALAJ I.A., *Removal of organic and inorganic compounds from landfill leachate using reverse os-mosis*, International Journal of Environmental Science and Technology, 1–10.
- [100] TATSI A.A., ZOUBOULIS A.I., MATIS K.A., SAMARAS P., *Coagulation–flocculation pre-treatment of sanitary landfill leachates*, Chemosphere, 2003, Vol. 53, No. 7, 737–744.

- [101] TIZAOUI C., BOUSELMI L., MANSOURI L., GHRABI A., *Landfill leachate treatment with ozone and ozone/hydrogen peroxide systems*, Journal of Hazardous Materials, 2007, Vol. 140, No. 1, 316–324.
- [102] TUGTAS A.E., CAVDAR P., CALLI B., *Bio-electrochemical post-treatment of anaerobically treated landfill leachate*, Bioresource Technology, 2013, Vol. 128, 266–272.
- [103] TURKI N., ELGHNIJI K., BELHAJ D., BOUZID J., *Effective degradation and detoxification of landfill leachates using a new combination process of coagulation/flocculation-Fenton and powder zeolite adsorption*, Desalination and Water Treatment, (ahead-of-print), 2014, 1–12.
- [104] UMAR M., AZIZ H.A., YUSOFF M.S., *Trends in the use of Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton for the treatment of landfill leachate*, Waste Management, 2010, Vol. 30, No. 11, 2113–2121.
- [105] VILAR, V.J., CAPELO S.M., SILVA T.F., BOAVENTURA R.A., *Solar photo-Fenton as a pre-oxidation step for biological treatment of landfill leachate in a pilot plant with CPCs*, Catalysis Today, 2011, Vol. 161, No. 1, 228–234.
- [106] VILAR V. J. P., SILVA T.F.C.V., SANTOS M.A.N., FONSECA A., SARAIVA I., BOAVENTURA R.A.R., *Evaluation of solar photo-Fenton parameters on the pre-oxidation of leachate from a sanitary landfill*, Solar Energy, 2012, Vol. 86, 3301–3315.
- [107] WANG P., LAU I.W.C., FANG H.H.P., *Electrochemical oxidation of leachate pretreated in an upflow anaerobic sludge blanket reactor*, Environmental technology, 2001, Vol. 22, No. 4, 373–381.
- [108] WEI Y., JI M., LI R., QIN F., *Organic and nitrogen removal from landfill leachate in aerobic granular sludge sequencing batch reactors*, Waste Management, 2012, Vol. 32, No. 3, 448–455.
- [109] WOLDEYOHANS A.M., WORKU T., KLOOS H., MULAT W., *Treatment of leachate by recirculating through dumped solid waste in a sanitary landfill in Addis Ababa, Ethiopia*, Ecological Engineering, 2014, Vol. 73, 254–259.
- [110] WU Y., ZHOU S., YE X., ZHAO R., CHEN D., *Oxidation and coagulation removal of humic acid using Fenton process*. Colloids and Surfaces A, Physicochemical and Engineering Aspects, 2011, Vol. 379, No. 1, 151–156.
- [111] XIE B., LV B.Y., HU C., LIANG S.B., TANG Y., LU J., *Landfill leachate pollutant removal performance of a novel biofilter packed with mixture medium*, Bioresource technology, 2010, Vol. 101, No. 20, 7754–7760.
- [112] XIE B., XIONG S., LIANG S., HU C., ZHANG X., LU J., *Performance and bacterial compositions of aged refuse reactors treating mature landfill leachate*, Bioresource technology, 2012, Vol. 103, No. 1, 71–77.
- [113] YOU S.J., ZHAO Q.L., JIANG J.Q., ZHANG J.N., ZHAO S.Q., *Sustainable approach for leachate treatment: electricity generation in microbial fuel cell*, Journal of Environmental Science and Health Part A, 2006, Vol. 41, No. 12, 2721–2734.
- [114] ZAZOULI M.A., YOUSEFI Z., ESLAMI A., ARDEBILIAN M.B., *Municipal solid waste landfill leachate treatment by fenton, photo-fenton and fenton-like processes: Effect of some variables*, Iranian Journal on Environmental Health Sciences and Engineering, 2012, Vol. 9, No. 3.
- [115] ZHANG H., CHOI H.J., HUANG C.P., *Treatment of landfill leachate by Fenton's reagent in a continuous stirred tank reactor*, Journal of Hazardous materials, 2006, Vol. 136, No. 3, 618–623.
- [116] ZHANG H., ZHANG D., ZHOU J., *Removal of COD from landfill leachate by electro-Fenton method*, Journal Hazardous Materials, 2006b, Vol. 135, 106–111.
- [117] ŻYGADŁO M., *Gospodarka odpadami komunalnymi*, Wydawnictwo Politechniki Świętokrzyskiej, Kielce 2002, skrypt nr 384.

## TRENDS IN THE TREATMENT OF LANDFILL LEACHATE

Leachate generation is a major problem for municipal solid waste (MSW) landfills. In opinion many researcher, landfill leachates treatment constitutes nowadays one of the major challenges for science.

In the first part of the paper briefly discusses the characteristics of the leachate generated in landfills, as well as the main factors affecting the quality and volume of leachate. The rest of this article discusses some leachate treatment methods, with an emphasis on the presentation of research results from recent years. Presented methods were divided according to the nature of the process into three main groups, namely: biological processes, physicochemical and membrane techniques.

*fluorki, procesy membranowe, adsorpcja, chemiczne strącanie, wymiana jonowa, koagulacja, elektrokoagulacja*

Martyna GRZEGORZEK\*

## **METODY USUWANIA JONÓW FLUORKOWYCH ZE ŚRODOWISKA WODNEGO**

Fluor jest pierwiastkiem powszechnie występującym w środowisku. Zgodnie z wymogami WHO stężenie jonów fluorkowych w wodzie przeznaczonej do spożycia nie może przekraczać  $1,5 \text{ mg/dm}^3$ . Związku fluoru przedostają się do środowiska ze źródeł naturalnych oraz antropogenicznych. Źródłem fluorków w wodach podziemnych są minerały fluoru takie jak kriolit, fluoryt i fluoroapatyt. Nadmierne stężenie jonów  $\text{F}^-$  w wodach powierzchniowych świadczy o zanieczyszczeniu wód ściekami. Zarówno nadmiar jak i niedobór fluoru niekorzystnie wpływa na żywe organizmy. Niedobór prowadzi do osteoporozy oraz pogorszenia stanu uzębienia. Nadmiar fluoru skutkuje fluorozą. Jony fluorkowe mogą zostać usunięte ze środowiska wodnego z wykorzystaniem technik membranowych, adsorpcji, chemicznego strącania, koagulacji, elektrokoagulacji czy też wymiany jonowej. Skuteczność oczyszczania wody zależy od warunków prowadzenia procesu, początkowego stężenia fluorków, pH czy też obecności jonów towarzyszących.

### **1. CHARAKTERYSTYKA FLUORU**

Fluor jest pierwiastkiem o symbolu F i masie atomowej 18,99. W stanie wolnym występuje jako gaz o żółto-zielonkawej barwie. Charakteryzuje się silnym zapachem zbliżonym do woni kwasu chlorowego (I). Jest niezwykle reaktywny. Po uwolnieniu do atmosfery natychmiast reaguje z parą wodną tworząc fluorowodór. W wilgotnym środowisku wchodzi w reakcję ze szkłem. Łatwo rozpuszcza się w wodzie [1, 2].

---

\* Politechnika Wroclawska, Wydział Inżynierii Środowiska, Katedra Technologii Oczyszczania Wody i Ścieków, pl. Grunwaldzki 9, 50-377 Wrocław, [martyna.grzegorzek@pwr.edu.pl](mailto:martyna.grzegorzek@pwr.edu.pl).

Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Zdrowia z dnia 20 kwietnia 2010 r., zmieniające rozporządzenie w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia, stężenie jonów fluorkowych w wodzie do picia nie może przekraczać  $1,5 \text{ mg/dm}^3$  [3]. Zawartość fluorków w ściekach zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, nie może być wyższa niż  $25 \text{ mg/dm}^3$  [4]. Światowa Organizacja Zdrowia (WHO) ustaliła dopuszczalne stężenie jonów fluorkowych na poziomie  $1,5 \text{ mg/dm}^3$  [5].

Fluor powszechnie występuje w środowisku. Jest obecny w glebie, wodach naturalnych, organizmach żywych czy też w pokładach geologicznych. Zwiększona zawartość jonów fluorkowych jest charakterystyczna dla wód podziemnych. Nadmierna ilość fluorków w wodach powierzchniowych świadczy o ich zanieczyszczeniu ściekami [6].

Wśród minerałów fluoru można wyróżnić fluoryt ( $\text{CaF}_2$ ), kriolit ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) oraz fluoroapatyt. Są to minerały stanowiące naturalne źródło fluorków w wodach podziemnych. Największe stężenia jonów  $\text{F}^-$  w wodach podziemnych odnotowuje się na terenach zasobnych w apatyty oraz fosforyty. Istnieją wody mineralnych zasobne w fluor (wody fluorkowe), w których zawartość jonów fluorkowych może sięgać  $2000 \text{ mg/dm}^3$  [7].

Związki fluoru mają zastosowanie w trawieniu, wytapianiu oraz polerowaniu metali. Są także wykorzystywane do produkcji elektrod spawalniczych, w lutowaniu, galwanizowaniu, w produkcji szkła i emalii oraz w przemyśle farbiarskim i fotochemicznym. Duże ilości związków fluoru przedostają się do środowiska w trakcie elektrolitycznej produkcji glinu. Niekiedy, w przypadku wód ubogich w fluor stosuje się proces fluorowania. Niektóre ze środków konserwujących drewno oraz niektóre pestycydy są produkowane na bazie fluoru. Ponadto, jest on obecny w organizmach żywych m.in. wchodzi w skład niektórych enzymów [1, 7].

W Polsce ponadnormatywną zawartość fluorków w wodzie odnotowano w Pili cach, Koninie, Skawinie, Kaliszu i Malborku [8].

Związki fluoru trafiają do organizmu drogą oddechową oraz pokarmową. Następnie odkładają się w zębach, kościach, włosach i paznokciach. Fluor w niewielkich ilościach jest niezbędny do prawidłowego funkcjonowania. Zarówno jego nadmiar, jak i niedobór negatywnie wpływa na funkcjonowanie organizmu. Zbyt mała ilość fluoru w organizmie prowadzi do wystąpienia próchnicy. Jego nadmiar wpływa na hamowanie oddychania tkankowego, przemiany węglowodanów, lipidów czy syntezy hormonów. Prowadzi także do wystąpienia osteosklerozy – zwapnienia tkanek miękkich. Związki fluoru zawarte w powietrzu mogą prowadzić do uszkodzenia dróg oddechowych [1].

W przypadku przewlekłych zatruc fluorem dochodzi do wystąpienia fluorozy szkieletu lub zębów. Fluoroza zębów charakteryzuje się występowaniem na zębach



przebarwień. Barwa oraz ilość przebarwień są zależne od stopnia zaawansowania choroby. Wyróżnia się trzy stadia: 1<sup>o</sup> – kredowobiałe pasma (bądź plamy) na koronie zębów, 2<sup>o</sup> – cała korona zęba jest pokryta kredowobiałymi oraz rdzawymi plamami i pasmami, 3<sup>o</sup> – plamy mają kolor brunatny, zęby stają się kruche i łamliwe [8].

Do najważniejszych symptomów fluorozy szkieletu zalicza się: bóle stawów, kończyn, kręgosłupa, zniekształcenia (także palców u rąk i stóp). Dochodzi do uszkodzeń kręgosłupa oraz drobnych stawów. Pozostałe objawy towarzyszące fluorozie szkieletu to: apatia, senność, problemy ze wzrokiem, problemy z pamięcią.

Związku fluoru, które są rozpuszczalne w wodzie mogą skutkować poparzeniami błon śluzowych oraz skóry. Silnie stężone roztwory fluoru działają bardziej żrąco niż kwas solny. Zetknięcie z nimi prowadzi do głębokiej, trudno gojącej się martwicy [1, 8].

Jony fluorkowe mogą zostać usunięte ze środowiska wodnego za pomocą: procesów membranowych, wymiany jonowej, koagulacji, strącania chemicznego, elektrokoagulacji oraz adsorpcji.

## 2. TECHNIKI USUWANIA JONÓW FLUORKOWYCH

### 2.1. CHEMICZNE STRĄCANIE

Zawartość jonów fluorkowych w wodzie może zostać zmniejszona poprzez chemiczne strącanie. Do strącania fluorków można zastosować m.in. takie związki jak wodorotlenek wapnia ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), siarczan wapnia ( $\text{CaSO}_4$ ), chlorek wapnia ( $\text{CaCl}_2$ ) lub sole magnezowe. Fluor wykazuje do nich duże powinowactwo. Proces strącania wapnem opiera się na przemianie związków fluoru obecnych w wodzie w nierozpuszczalny fluorek wapnia ( $\text{CaF}_2$ ) [9]. Wady procesu chemicznego strącania, to powstawanie dużej ilości osadów oraz konieczność stosowania dużych ilości chemikaliów. Podczas dawkowania wapna do wody dochodzi do zwiększenia pH oczyszczanego roztworu. Odnotowano, że proces zachodzi efektywnie, kiedy stosunek molowy jonów  $\text{Ca}^{+2}:\text{F}^-$  jest większy niż 1. Odczyn mieszaniny reakcyjnej powinien przewyższać 2. Wykazano również, iż związki fluoru łatwiej ulegają strąceniu, kiedy ich stężenie jest wysokie. Znacznie trudniej usunąć fluorki, kiedy występują w małej ilości. Chemiczne strącanie może się okazać niewystarczająca, w sytuacji kiedy trzeba zmniejszyć zawartość fluorków z 10–20  $\text{mg}/\text{dm}^3$  do wartości poniżej 1,5  $\text{mg}/\text{dm}^3$  [10, 11, 12, 13].

Jony fluorkowe mogą również zostać strącone dzięki zastosowaniu związków magnezu, które są dozowane do oczyszczanej wody razem z wodorotlenkiem wapnia. Współczynnik wytrącania  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  określa mechanizm usuwania fluorków. Na skuteczność procesu wpływa pH roztworu oraz zastosowana dawka soli magnezowych.

Wymagana ilość magnezu jest zależna od początkowego oraz końcowego stężenia fluoru [12, 13].

## 2.2. KOAGULACJA

Jedną z metod usuwania fluorków ze środowiska wodnego jest koagulacja przeprowadzana za pomocą siarczanu glinowego. Podczas koagulacji dochodzi do wytworzenia trudno rozpuszczalnego fluorku glinowego ( $\text{AlF}_3$ ). Wartość pH oraz dawka zastosowanego koagulantu są czynnikami decydującymi o skuteczności oczyszczania [13].

Wykonano doświadczenia [14] nad usuwaniem jonów fluorkowych z wykorzystaniem procesu koagulacji. Odnotowano, że do zmniejszenia zawartości jonów fluorkowych z 5 do  $1,5 \text{ mg/dm}^3$  wymagane jest zużycie koagulantu w ilości  $280 \text{ mg/dm}^3$ . Oznacza to, że do usunięcia 1 mg związków fluoru konieczne jest zużycie 80 mg siarczanu glinu.

## 2.3. PROCESY MEMBRANOWE

Jony fluorkowe mogą być usunięte z wody z wykorzystaniem takich procesów membranowych jak elektrodializa (ED), odwrócona dializa, dializa Donnana, nanofiltracja (NF), odwrócona osmoza (RO) czy też w procesie hybrydowym [15].

W Finlandii działa instalacja do RO o wydajności  $6000 \text{ m}^3/\text{d}$ . W instalacji zastosowano membrany do odwróconej osmozy produkcji FilmTec XLE-440. Pracują one pod stałym ciśnieniem o niskiej wartości wynoszącej 0,8 MPa. Początkowe stężenie jonów fluorkowych w oczyszczanej wodzie sięga  $1,3\text{--}1,8 \text{ mg/dm}^3$ . Końcowa zawartość fluorków wynosi  $0,03 \text{ mg/dm}^3$  [15].

Ndiaye i in. [16] zastosowali do usuwania jonów fluorkowych proces RO. Badania wykazały, że skuteczność usuwania fluorków sięgała 98%.

Diawara i in. [17] prowadzili badania nad oczyszczaniem roztworów zawierających mieszaninę różnych soli ( $\text{NaF}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$  i  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Wykorzystano trzy komercyjne poliamidowe membrany nanofiltracyjne: NF-70, Desal-5-DL oraz MT-08. Membrany pracowały pod ciśnieniem 0,8 MPa i w temperaturze 293 K. Retencja jonów fluorkowych dla roztworów zawierających wyłącznie jony  $\text{F}^-$  wynosiła od 83 do 91%. W przypadku roztworów zawierających jedynie jony chlorkowe efektywność oczyszczania była niższa. Było to spowodowane tym, że fluorki cechują się wyższą energią hydratacji niż jony  $\text{Cl}^-$ . Wykazano, że wzrost wartości energii hydratacji jonów prowadzi do zwiększenia współczynnika retencji. Najwyższą wartość współczynnika retencji uzyskano w przypadku roztworów zawierających jony siarczanowe.

Choi i in. [18] badali skuteczność usuwania jonów fluorkowych przez dwie membrany nanofiltracyjne NTR-7250 oraz NTR-7450. Charakteryzowały się różnym potencjałem powierzchniowym, odpowiednio – 5mV oraz – 10mV. Odczyn oczyszczanego roztworu był obojętny. Stężenie jonów fluorkowych w oczyszczanym roztworze

sięgało  $5 \text{ mg/dm}^3$ . Współczynnik retencji fluorków dla membran NTR-7250 oraz NTR-7450 wynosił odpowiednio 70,4 oraz 72%.

Kettunen oraz Keskitalo [19] stworzyli technikę pozwalającą na jednoczesne usuwanie fluorków oraz glinu z wody. W skład instalacji wchodziły dwa układy – jeden bazujący na procesie RO oraz drugi wykorzystujący proces NF. Skuteczność usuwania jonów fluorkowych w procesie RO wynosiła  $>95\%$ , natomiast w procesie NF – 76%.

Skuteczną metodą usuwania jonów fluorkowych ze środowiska wodnego jest elektrodializa. Zeni i in. [20] przeprowadzili doświadczenia nad usuwaniem jonów fluorkowych ze studni artezyjskich. Wykorzystali w tym celu dwie anionowymienne membrany AMP-1 oraz foto-polimerową MZA. Przy gęstości prądowej sięgającej  $0,1 \text{ A/dm}^3$  membrana AMP-1 pozwoliła na usunięcie 69% jonów  $\text{F}^-$ . Przy analogicznej wartości gęstości prądowej membrana MZATM pozwoliła na usunięcie 40% fluorków.

Wykonano również doświadczenia [21] z wykorzystaniem procesu ED nad usuwaniem jonów fluorkowych z wód podziemnych na obszarze Maroka. Stężenie jonów fluorkowych w wodzie było uzależnione od pory roku. Badano skuteczność dwóch komercyjnych membran jonowymiennych – ACS oraz AXE. Najlepsze rezultaty uzyskano w przypadku membrany ACS. Wykazano, iż instalacja powinna pracować z 40% odzyskiem wody – w takich warunkach możliwe jest zmniejszenie zawartości jonów  $\text{F}^-$  z  $1,8 \text{ mg/dm}^3$  do  $0,5 \text{ mg/dm}^3$ .

Ergun i in. [22] przeprowadzili doświadczenia nad usuwaniem fluorków z wykorzystaniem procesu ED. Podczas badań zastosowano membranę anionowymienną SB-6407. Wykazano, że maksymalny transport jonów  $\text{F}^-$  uzyskano przy pH na poziomie 6. Transport fluorków wzrastał wraz ze zwiększeniem początkowego stężenia roztworu. Wzrost gęstości prądowej prowadził do polepszenia efektywności procesu. Stwierdzono, że chlorki oraz siarczany negatywnie wpływają na skuteczność procesu. ED umożliwiła zmniejszenie zawartości jonów  $\text{F}^-$  w naturalnej wodzie z  $20,6 \text{ mg/dm}^3$  do  $0,8 \text{ mg/dm}^3$ . Oznacza to, że wartość retencji fluorków sięgała 96%.

W jednej z prac [23] opisano badania, podczas których określono zależność jednostkowego zużycia energii od obecności jonów towarzyszących, natężenia przepływu oraz początkowego stężenia roztworu modelowego dla procesu ED. Wykazano, że dla roztworu o stężeniu  $25 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$  wskaźnik jednostkowego zużycia energii wynosił  $0,02 \text{ Wh/dm}^3$ . Po zwiększeniu koncentracji fluorków w oczyszczanym roztworze do  $200 \text{ mg/dm}^3$ , zużycie energii zwiększyło się do  $0,33 \text{ Wh/dm}^3$ . Pozwala to stwierdzić, że koszty procesu elektrodializy wzrastają wraz ze zwiększeniem zasolenia oczyszczanego roztworu.

Hichour i in. [24] do usuwania fluorków zastosowali dializę Donnana. Oczyszczali rozcieńczone roztwory fluorku sodu wykorzystując przy tym pięć anionowymiennych membran – AFX, DSV, AFN, ACS oraz AMS. Początkowa zawartość jonów fluorkowych sięgała  $19 \text{ mg/dm}^3$ . Dowiedziono, że jony chlorkowe są bardziej efektywnymi

jonami napędowymi w porównaniu z jonami siarczanowymi. W sytuacji, kiedy natężenie przepływu wynosiło  $0,6 \text{ m}^3/\text{h}$  końcowa zawartość fluorków wynosiła  $1 \text{ mg}/\text{dm}^3$ .

Wykonano również badania [25] nad usuwaniem jonów fluorkowych z wykorzystaniem dializy Donnana połączonej z adsorpcją. Zastosowanie monoanionoselektywnej membrany (Neosepta ACS) pozwoliło na uzyskanie zadowalających rezultatów. Wykorzystanie tlenku glinu oraz dwutlenku cyrkonu w charakterze adsorbentów także umożliwiło osiągnięcie wysokiej skuteczności defluoryzacji. Nie stwierdzono wystąpienia zjawiska wstecznej dyfuzji jonów. W przypadku zastosowania wyłącznie procesu dializy Donnana końcowa zawartość jonów  $\text{F}^-$  sięgała  $0,144 \cdot 10^{-3} \text{ mol}/\text{dm}^3$ . Po przeprowadzeniu dializy Donnana oraz koagulacji tlenkiem glinu, końcowe stężenie fluorków wynosiło  $0,0560 \cdot 10^{-3} \text{ mol}/\text{dm}^3$ . Po zastosowaniu w charakterze koagulantu dwutlenku cyrkonu końcowa zawartość jonów  $\text{F}^-$  sięgała  $0,065 \cdot 10^{-3} \text{ mol}/\text{dm}^3$ .

Do zmniejszenia zawartości jonów fluorkowych w wodzie można również zastosować membranowy reaktor koagulacyjny (MCR). Jest to proces hybrydowy łączący koagulację oraz mikrofiltrację (MF) [15]. Doświadczenia z wykorzystaniem MCR przeprowadzili Zhang i in. [26]. W badaniach zastosowali kapilarne hydrofilowe membrany mikrofiltracyjne, natomiast w charakterze koagulantu wykorzystali siarczan (VI) glinu. Podczas procesu zachodzi hydroliza  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ . Następnie dochodzi do współstrącania glinu i fluoru, a w ostatnim etapie fluorki są adsorbowane na wytrąconym  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Powstały kompleks glinowo-fluorowy jest trudno rozpuszczalny, dzięki czemu może zostać łatwo odseparowany w procesie MF. Utrzymanie optymalnego pH oraz dobranie odpowiedniej dawki koagulantu pozwoliło na zmniejszenie zawartości jonów fluorkowych z  $4 \text{ mg}/\text{dm}^3$  do  $1 \text{ mg}/\text{dm}^3$ . Stężenie resztkowe glinu kształtowało się na poziomie  $0,05 \text{ mg}/\text{dm}^3$ .

#### 2.4. ADSORPCJA

Stężenie jonów fluorkowych może zostać zmniejszone dzięki procesowi adsorpcji. W charakterze adsorbentów można wykorzystać różnorodne materiały takie jak: aktywowany tlenek glinu, modyfikowany tlenek glinu, gliny, gleby, czerwony szlam, zeolity, adsorbenty bazujące na węglu (m.in. nanorurki węglowe, grafit, węgiel aktywowany) oraz adsorbenty oparte na związkach wapnia i żelaza [5, 27, 28].

Tripathy i Raichur [29] wykazali, że aktywowany tlenek glinu powleczoney dwutlenkiem manganu umożliwił zmniejszenie stężenia fluorków z  $10 \text{ mg}/\text{dm}^3$  do  $0,2 \text{ mg}/\text{dm}^3$ .

Teng i in. [30] w charakterze adsorbentu wykorzystali tlenek glinu pokryty uwodnionym tlenkiem manganu. Zawartość jonów  $\text{F}^-$  została zmniejszona z  $5,0 \text{ mg}/\text{dm}^3$  do wartości  $<1 \text{ mg}/\text{dm}^3$ .

Maliyekkal i in. [31] w charakterze adsorbentu wykorzystali tlenek glinu impregnowany wodorotlenkiem magnezu, który został poddany kalcynacji w temperaturze  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ . Czas kontaktu wynosił 3 godziny, a odczyn roztworu był neutralny. Począ-

kowe stężenie jonów fluorkowych wynosiło  $10 \text{ mg/dm}^3$ . Proces adsorpcji pozwolił na usunięcie 95% fluorków (końcowe stężenie roztworu wynosiło  $0,5 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$ ).

Puka [32] wykonał badania nad usuwaniem jonów  $\text{F}^-$  z wykorzystaniem kaolinu i bentonitu pokrytego wodorotlenkami glinu i żelaza (III). Niepowleczonego kaolin pozwolił na usunięcie 45,1% fluorków. Kaolin modyfikowany tlenkiem glinu umożliwił zmniejszenie zawartości jonów fluorkowych o 72,3%. Modyfikacja kaolinu tlenkiem żelaza pozwoliła na zmniejszenie stężenia fluorków o 61,3%. W przypadku zastosowania niezmodyfikowanego bentonitu stężenie fluorków zmalało o 49,6%. Powleczenie bentonitu tlenkiem glinu znacznie zwiększyło efektywność procesu adsorpcji do 95,3%. W przypadku bentonitu powleczonego tlenkiem żelaza efektywność adsorpcji była mniejsza i wynosiła 80,4%. Można stwierdzić, iż modyfikacja powierzchni adsorbentu zwiększa efektywność procesu oczyszczania wody. Wykazano, że proces adsorpcji przebiega efektywniej po pokryciu adsorbentu tlenkiem glinu (w porównaniu z tlenkiem żelaza (III)).

Larsen i Pearce [33] opracowali prostą w wykonaniu metodę defluoryzacji wody. Sporządzono zawiesinę składającą się z kalcytu oraz bruszytu ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), którą następnie zagotowano w czajniku. W kolejnym etapie zawiesinę ostudzono, co umożliwiło sedymentację soli wapnia. Wymieszanie zawiesiny z wodą zanieczyszczoną fluorkami umożliwiło zmniejszenie zawartości fluorków z 5, 10 oraz  $20 \text{ mg/dm}^3$  kolejno do 0,06; 0,4 oraz  $5,9 \text{ mg/dm}^3$ .

Dahi i in. [34] przeprowadzili badania nad usuwaniem jonów fluorkowych z wykorzystaniem metody Nangolda. Jest to metoda opierająca się na adsorpcji jonów  $\text{F}^-$  na kłaczkach wodorotlenku glinu. Początkowe stężenie fluorków w wodzie sięgało  $8,8\text{--}12,5 \text{ mg/dm}^3$ . Do zbiorników o pojemności  $20 \text{ dm}^3$  wprowadzono 12,8 g tlenku glinu oraz 6,4 g wodorotlenku wapnia. Końcowa zawartość jonów fluorkowych zmalała do  $2,1 \pm 0,7 \text{ mg/dm}^3$ .

Bjorvatn i in. [35] zastosowali do usuwania fluorków próbkę gleby z Etiopii. Gleby pobrane z wyżyn z okolic Addis Abeby pozwoliły na zmniejszenie stężenia jonów  $\text{F}^-$  z 15 do  $1 \text{ mg/dm}^3$ .

Yan Hui-Li [36] do usuwania jonów fluorkowych zastosował nanorurki węglowe. Zostały one wytworzone poprzez dekompozycję ksyleny. Przy pH wynoszącym 7, zawartość jonów fluorkowych została zmniejszona z  $15 \text{ mg/dm}^3$  do  $4,5 \text{ mg/dm}^3$ .

## 2.5. ELEKTROKOAGULACJA

Ghosh i in. [37] zastosowali elektrokoagulację do usuwania jonów Fe (II) oraz fluorków z wody. Woda uzyskana po procesie elektrokoagulacji nie może zostać przeznaczona do spożycia przez ludzi. Konieczne jest skorygowanie takich parametrów jak przewodność, pH oraz zawiesiny ogólne. Prowadzono badania nad metodami wykorzystującymi proces elektrokoagulacji w połączeniu z NF czy RO, dzięki czemu wyprodukowana woda mogłaby zostać wprowadzona do sieci wodociągowej. W pro-

cesie elektrokoagulacji stężenie fluorków zostało zmniejszone po 35 minutach z  $10 \text{ mg/dm}^3$  do  $0,9 \text{ mg/dm}^3$ .

## 2.6. WYMIANA JONOWA

Do usuwania jonów fluorkowych wykorzystuje się anionity zasadowe charakteryzujące się zdolnością wymienną na poziomie  $0,5\text{--}1,0 \text{ val/dm}^3$ . Proces wymiany jonej pozwala na zmniejszenie zawartości jonów fluorkowych o 90–95%. Oczyszczoną wodę cechuje wysoki odczyn oraz duża zawartość jonów chlorkowych [13, 38].

## 3. PODSUMOWANIE

Fluor jest pierwiastkiem powszechnie występującym w środowisku naturalnym. Może pochodzić ze źródeł naturalnych bądź antropogenicznych. Związki fluoru przedostają się do środowiska w efekcie wietrzenia i ługowania skał. Podwyższona zawartość jonów fluorkowych w wodzie powierzchniowej świadczy o jej zanieczyszczeniu ściekami. Dopuszczalne stężenie jonów  $\text{F}^-$  nie może przekraczać  $1,5 \text{ mg/dm}^3$ . Zarówno nadmiar, jak i niedobór fluoru jest niekorzystny dla żywych organizmów. Niedobór prowadzi do wystąpienia osteoporozy oraz problemów z uzębieniem. Nadmiar skutkuje m.in. fluorozą. Istnieje wiele technik pozwalających na usunięcie fluorków ze środowiska wodnego. Można wyszczególnić takie metody jak: procesy membranowe, adsorpcja, elektrokoagulacja czy też wymiana jonowa. Niezwykle wysoką skuteczność oczyszczania wody uzyskuje się wykorzystując procesy membranowe. Jednak ich wadą są duże koszty eksploatacyjne. Pozostałe metody charakteryzują się nieco mniejszą efektywnością, ale są mniej kapitałochłonne niż techniki membranowe. Optymalne warunki prowadzenia procesów pozwalają na zmniejszenie zawartości jonów fluorkowych poniżej dopuszczalnego poziomu. Na skuteczność oczyszczania wody wpływa szereg czynników takich jak: początkowe stężenie fluorków, pH, obecność jonów towarzyszących. W przypadku procesów membranowych istotną rolę odgrywają takie czynniki, jak wartość przyłożonego ciśnienia czy rodzaju membrany.

Reasumując, stężenie jonów fluorkowych może być zmniejszone dzięki wielu metodom. Wciąż trwają prace nad nowymi metodami usuwania jonów fluorkowych. Jednocześnie dąży się do zwiększenia efektywności istniejących technologii. Usuwanie jonów fluorkowych jest istotnym problemem, gdyż wywierają one negatywny wpływ na stan zdrowia ludzi.

*Praca współfinansowana w ramach badań statutowych S40-029.*

## LITERATURA

- [1] SEŃCZUK W., *Toksykologia*, PZWL, Warszawa 2005.
- [2] DOJLIDO J.R., *Chemia wód powierzchniowych*, Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, Białystok 1995.
- [3] ROZPORZĄDZENIE MINISTRA ZDROWIA z dnia 20 kwietnia 2010 r. *zmieniające rozporządzenie w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi*, Dz.U. 2010 nr 72 poz. 466.
- [4] ROZPORZĄDZENIE MINISTRA ŚRODOWISKA z dnia 24 lipca 2006 r. *w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego*, Dz.U.2006 nr 137 poz. 984.
- [5] BHATNAGAR A., KUMAR E., SILANPAA M., *Fluoride removal from water by adsorption-A review*, Chemical Engineering Journal, 2011, vol. 171, 811-840.
- [6] KOWAL A.L., ŚWIDERSKA-BRÓŹ M., *Oczyszczanie wody*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa-Wrocław 2000.
- [7] GOMÓŁKA E., SZAYNOK A., *Chemia wody i powietrza*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1997.
- [8] CHLEBNA-SOKÓŁ D., *Wpływ ponadoptymalnych stężeń fluorków w wodzie pitnej na rozwój biologiczny i stan zdrowia dzieci w wieku szkolnym*, Instytut Ekologii PAN. Oficyna Wydawnicza, Łódź 1995.
- [9] VIGNESVARAN S., VISVANATHAN C., *Water treatment processes: simple options*, CRC Press LLC, Boca Raton 1995.
- [10] GRZMIL B., WRONKOWSKI J., *Removal of phosphates and fluorides from industrial wastewater*, Desalination, 2005, Vol. 189, 261–268.
- [11] NATH K.S., DUTAA K.R., *Fluoride removal from water using crushed limestone*, Indian Journal of Chemical Technology, 2010, Vol. 17, 120–125.
- [12] HOU D., WANG J., ZHAO CH., WANG B., LUAN Z., SUN X., *Fluoride removal from brackish groundwater by direct membrane distillation*, ScienceDirect, 2010, Vol. 22, 1860–1867.
- [13] MAGREL L., *Uzdatnianie wody i oczyszczanie ścieków. Urządzenia, procesy, metody*, Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, Białystok 2000.
- [14] VERESSININA Y., TRAPIDO M., AHELIK V., MUNTER R., *Fluoride in drinking water: the problem and its possible solutions*, Proc. Estonian Acad. Sci. Chem., 2001, Vol. 50, 81–88.
- [15] BODZEK M., KONIECZNY K., *Usuwanie zanieczyszczeń nieorganicznych ze środowiska wodnego metodami membranowymi*, Wydawnictwo Seidel-Przywecki, Warszawa 2011.
- [16] NDIAYE P.I., MOULIN P., DOMINGUEZ L., MILLET J.C., CHARBIT F., *Removal of fluoride from electronic industrial effluent by RO membrane separation*, Desalination, 2005, Vol. 173, 25–32.
- [17] DIAWARA C.K., PAUGAM L., PONTIE M., SCHLUMPF J.P., JAOUEN P., QUEMENEUR F., *Influence of chloride, nitrate, and sulphate on the removal of fluoride ions by using nanofiltration membranes*, Separation Science and Technology, 2005, Vol. 40, 3339–3347.
- [18] CHOI S., YUN S., HONG K., AHN K., *The effect of coexisting ions and surface characteristics of nanomembranes on the removal of nitrate and fluoride*, Desalination, 2001, Vol. 133, 53-64.
- [19] KETTUNEN R., KESKITALO P., *Combination of membrane technology and limestone filtration to control drinking water quality*, Desalination, 2000, Vol. 131, 271–283.
- [20] ZENI M., RIVEROS R., MELO K., PRIMERI R., LORENZINI S., *Study on fluoride reduction in artesian well-water electro dialysis process*, Desalination, 2005, Vol. 185, 241–244.
- [21] TAHAIKT M., ACHARY I., MENKOUCHI-SAHLI M.A., AMOR Z., TAKY M., ALAMI A., BOUGHRIBA A., HAFSI M., ELMIDAOU A., *Defluoridation of Moroccan groundwater by electro dialysis: continuous operation*, Desalination, 2006, Vol. 189, 215–220.

- [22] ERGUN E., TOR A., CENGELÖGLÜ Y., KOCAK I., *Electrodialytic removal of fluoride from water: Effects of process parameters and accompanying anions*, Separation and Purification Technology, 2008, Vol. 64, 147–153.
- [23] KABAY N., ARAR O., SAMATYA S., YUKSEL U., YUKSEL M., *Separation of fluoride from aqueous solution by electrodialysis: Effect of process parameters and other ionic species*, ScienceDirect, 2008, Vol. 153, 107–113.
- [24] HICHOIR M., PERSIN F., SANDEAUX J. GAVACH C., *Fluoride removal from water by Donnan dialysis*, Separation and Purification Technology, 2000, Vol. 18, 1–11.
- [25] GARMES H., PERSIN F., SANDEAUX J., POURCELLEY G., MOUNTADAR M., *Defluoridation of groundwater by a hybrid process combining adsorption and Donnan dialysis*, Desalination, 2002, Vol. 145, 287–291.
- [26] ZHANG G., GAO Y. ZHANG Y., GU P., *Removal of fluoride from drinking water by a membrane coagulation reactor (MCR)*, Desalination, 2005, Vol. 177, 143–155.
- [27] MOHAPATRA M., ANAND S., MISHRA B.K, DION E. G., SINGH P., *Review of fluoride removal from drinking water*, Journal of Environmental Management, 2009, Vol.91, 67–77.
- [28] NAWROCKI J., BIŁOZOR S., *Uzdatnianie wody. Procesy chemiczne i biologiczne*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa-Poznań 2012.
- [29] TRIPATHY S.S., RAICHUR A.M., *Abatement of fluoride from water using manganese dioxide-coated activated alumina*, Journal of Hazardous Material, 2008, Vol. 153, 1043–1051.
- [30] TENG S.X., WANG S.H, GONG W.X., LIU X. W., GAO B.Y., *Removal of fluoride by hydrous manganese oxide-coated alumina: performance and mechanism*, Journal of Hazardous Material, 2009, Vol. 168, 1004–1011.
- [31] MALIYEKALL S.M., SHUKLA S., PHILIP L., IINDUMATHI N.L., *Enhanced fluoride removal from drinking water by magnesia-amended activated alumina granules*, Chemical Engineering Journal, 2008, Vol. 140, 183–192.
- [32] PUKA L.R., 2004, *Fluoride Adsorption Modelling and the Characterization of Clays for Defluoridation of Natural Waters*, MSc dissertation, Faculty of Science, Rand Afrikaas University.
- [33] LARSEN M.J., PEARCE E.I.F., *Defluoridation of drinking water by boiling with brushite and calcite*, Caries Research, 2002, Vol. 36, 341–346.
- [34] DAHI E., MTALO F., NJAU B., BREGNHJ H., *Defluoridation Using the Nangolda Technique in Tanzania*, 22nd Water, Engineering and Development Centre (WEDC) Conference, New Delhi, India, Denmark.
- [35] BJORVATN K., BARSDEN A., TEKLEHAIMANOT R., *Defluoridation of drinking water by use of clay/soil*, [w:] 2nd Int. Workshop on Fluorosis and Defluoridation of Water, Publ. Int. Soc. Fluoride Res. 1997, 100–105.
- [36] LI Y.H., WANG S.G., ZHANG X.F., WEI J.Q., XU C.L., LUAN Z.K., WU D.H., *Adsorption of fluoride from water by aligned carbon nanotubes*, Mater. Res. Bull., 2003, vol. 38, 469–476.
- [37] GHOSH D., SOLANKI H., PURKAITM.K., *Removal of Fe(II) from tap water by electrocoagulation technique*, Journal of Hazardous Material, 2008, vol. 155, 135–143.
- [38] HOU D., WANG J., ZHAO CH., WANG B., LUAN Z., SUN X., *Fluoride removal from brackish groundwater by direct membrane distillation*, ScienceDirect, 2010, vol. 22, 1860–1867.

#### METHODS OF FLUORIDE REMOVAL FROM AQUEOUS ENVIRONMENT

Fluorine is an element which is common in environment. According to WHO guidelines the concentration of fluoride ions cannot be higher than 1,5 mg/dm<sup>3</sup>. Fluorine compounds migrate to environment from natural and anthropogenic sources. Possible source of fluorine in groundwater involves minerals



like cryolite, fluorite, fluoroapatite. Excessive concentration of F<sup>-</sup> ions in surface water is the result of wastewater pollution. The lack and excess of fluorine are negative for living organisms. Lack of fluorine leads to osteoporosis and teeth deterioration. Excess of fluorine leads to fluorosis. Fluoride ions can be removed by membrane processes, adsorption, chemical precipitation, coagulation, electrocoagulation or ion exchange. The efficacy of water purification depends on process conducting conditions, initial concentration of fluoride, pH and accompanying anions.

Ewelina GUTKOWSKA, Andrzej JODŁOWSKI\*

## WYKORZYSTANIE MIKROSKOPOWEGO ANALIZATORA OBRAZU W OCENIE PRZEBIEGU FLOKULACJI KOMÓREK SINIC *MICROCYSTIS AERUGINOSA*

W pracy określono wpływ czasu flokulacji i gradientu prędkości ruchu cieczy na morfologię powstających agregatów komórek sinicy *Microcystis aeruginosa*, powszechnie występującej w wodach o wysokiej trofii. Badania przeprowadzono z wykorzystaniem analizatora obrazu Morphologi G3. Stwierdzono, że zmiana czasu trwania procesu flokulacji oraz ilości energii wprowadzanej do układu w istotny sposób wpłynęły na wielkość utworzonych agregatów. Prowadzenie flokulacji przez 20 minut prowadziło do utworzenia agregatów o największej średnicy. Wpływ czasu trwania flokulacji na morfologię cząstek był zauważalny w przypadku parametrów morfologicznych w postaci kolistości i wypukłości. Analiza danych pomiarowych dotyczących wpływu gradientu prędkości wykazała, że wraz ze wzrostem ilości energii wprowadzanej do układu średnica agregatów malała. Na skutek działania coraz większej siły odśrodkowej agregaty charakteryzowały się coraz większym wydłużeniem i mniejszą zwartością.

### 1. WSTĘP

Nowoczesne techniki analizy obrazu umożliwiają poznanie złożonej struktury cząstek. Mikroskopowa analiza obrazu jest to metoda pomiaru wielkości i kształtu cząstek. Pomiar parametrów opisujących wielkość i budowę morfologiczną cząstek jest możliwy dzięki, zarejestrowanym za pomocą mikroskopii optycznej, obrazom cząstek. Metoda ta daje możliwość obserwacji struktury i rozmieszczenia pojedynczych cząstek, jak również całych agregatów bazując na zmianie gradientu barwy na konturach obiektów graficznych.

Wiedza na temat budowy morfologicznej cząstek jest istotna z punktu widzenia zagadnień dotyczących uzdatnia wód zawierających zawiesiny trudno opadające. W przypadku

---

\* Politechnika Łódzka, Instytut Inżynierii Środowiska i Instalacji Budowlanych, Al. Politechniki 6, 90-924 Łódź, ewelina.gutkowska@p.lodz.pl.

tego typu zanieczyszczeń powszechnie stosuje się proces koagulacji, w czasie którego powstają agregaty o zróżnicowanej budowie morfologicznej. Znajomość wielkości, budowy przestrzennej i kształtu cząstek pozwala lepiej zrozumieć i przewidzieć zjawiska zachodzące w czasie flokulacji cząstek, a tym samym pozwala ustalić warunki prowadzenia procesu zapewniające największą skuteczność agregacji. Morfologia agregatów jest zależna od zastosowanej dawki koagulantu, pH środowiska wodnego, a w szczególności od gradientu prędkości ruchu cieczy oraz czasu trwania flokulacji [1, 2]. W zależności od budowy morfologicznej i kształtu cząstek konieczne jest zastosowanie odpowiedniej metody ich separacji. Cząstki o zróżnicowanej wielkości, zwartości struktury oraz regularności budowy przestrzennej będą w odmienny sposób reagować na zastosowanie tych samych procesów separacyjnych, a tym samym stopień ich usunięcia będzie różny. Dążąc do zwiększenia skuteczności agregacji cząstek oraz podniesienia efektywności ich usunięcia możliwe jest skrócenie czasu trwania procesów technologicznych oraz podniesienie ich wydajności.

W układach technologicznych przeznaczonych do oczyszczania wód powierzchniowych do celów wodociągowych istotny problem stanowią organizmy fitoplanktonowe o właściwościach zbliżonych do cech cząstek koloidalnych. Z punktu widzenia uzdatniania wody, podstawowe trudności wynikające z obecności fitoplanktonu to pogorszenie właściwości organoleptycznych i fizyczno-chemicznych ujmowanej wody oraz występowanie substancji toksycznych [3,4]. Szczególne zagrożenie dla zdrowia ludzi stanowią sinice, które produkują substancje toksyczne o charakterze dermatotoksyn, hepatotoksyn i neurotoksyn. *Cyanobacteria* to drobne organizmy o zróżnicowanej budowie, posiadające szereg przystosowań środowiskowych, charakteryzujące się wysoką ekspansywnością i konkurencyjnością wobec innych organizmów. Jest to grupa organizmów licznie występująca w eutroficznych wodach powierzchniowych, stanowiąca trudny do usunięcia materiał ze względu na wysoki stopień dyspersji w toni wodnej. W procesach oczyszczania wód powierzchniowych zawierających zawiesiny sinicowe powszechnie stosuje się proces koagulacji i flokulacji. Jednak prowadzone dotychczas analizy dotyczące eliminacji komórek sinic z wody pomijały zagadnienie morfologii powstających agregatów.

W pracy określono wpływ warunków mieszania (czas trwania flokulacji oraz gradient prędkości ruchu cieczy  $G$ ) na morfologię agregatów komórek sinic powstających w procesie koagulacji. Na cel ogólny badań składało się przedstawienie przebiegu flokulacji komórek sinic w aspekcie zmian parametrów rozkładów średnicy równoważnej cząstek i zmian parametrów morfologicznych oraz wpływ intensywności mieszania na mechanizmy agregacji i rozpadu cząstek.

## 2. MIKROSKOPOWA ANALIZA OBRAZU

W najnowszych badaniach dotyczących analizy wielkości cząstek na znaczeniu zyskuje mikroskopowa analiza obrazu oparta na technice mikroskopii optycznej. Metoda komputerowej analizy obrazu składa się z pięciu podstawowych etapów: przygotowanie zdyspergowanej próbki, fotografowanie cząstek, pomiar cząstek i przeliczenie ich na obraz komputerowy oraz obróbka statystyczna. Analizowana cząstka 3D jest oświetlana i powiększana zgodnie z ustawieniami użytkownika. Następnie jej zarejestrowane zdjęcie jest konwertowane na 2-wymiarowy obraz komputerowy. Liczba pikseli opisujących cząstkę jest podstawą do analizy wielkości i kształtu cząstek. Mikroskopowa analiza obrazu umożliwia pomiar wielkości, ale również licznych parametrów opisujących budowę morfologiczną cząstek. Analiza morfologiczna dostarcza szeregu informacji o budowie przestrzennej cząstek, ich sferyczności, gładkości powierzchni. Mikroskopowa analiza obrazu dostarcza również informacji dotyczącej liczby przeanalizowanych cząstek, co umożliwia przedstawienie wielkości cząstek w próbce za pomocą rozkładów ilościowych, w których każda cząstka ma takie samo znaczenie. Rejestrowanie obrazów o wysokiej rozdzielczości daje możliwość sortowania, klasyfikacji oraz filtrowania cząstek. Analiza obrazu pozwala oszacować, czy mamy do czynienia z agregatami czy z cząstkami pierwotnymi. Metoda ta umożliwia wizualną weryfikację zjawisk, takich jak obecność uszkodzonych lub obcych cząstek.

### 2.1. PARAMETRY MORFOLOGICZNE

Analiza obrazu przewyższa inne metody takie jak np. dyfrakcja laserowa tym, że pozwala na pomiar parametrów morfologicznych. W toku realizowanej pracy wykorzystane zostały parametry morfologiczne oparte na relacjach pomiędzy cechami geometrycznymi rzutu analizowanych cząstek. W skład tych cech wchodzi: pole powierzchni rzutu cząstki ( $A$ ), obwód rzutu cząstki ( $P$ ), pole określone przez nić oplatającą rzut cząstki ( $A_i$ ), obwód określony przez napiętą nić oplatającą cząstkę ( $P_i$ ) oraz szerokość ( $w$ ) i długość cząstki ( $l$ ). W Tabeli 1 przedstawiono wzory i definicje wybranych parametrów morfologicznych cząstek.

## 3. PODSTAWOWE PARAMETRY PROCESU FLOKULACJI

Flokulacja jest procesem polegającym na łączeniu się zdestabilizowanych cząstek zawieszonych w wodzie w większe agregaty. Agregacja cząstek prowadzi do zmniejszenia liczebności rozproszonych cząstek oraz jednoczesnego przyrostu wielkości powstających agregatów. W wyniku zmniejszania się liczebności cząstek flokującego

układu, następuje wzrost wielkości powstających agregatów. Wobec tego przebieg procesu flokulacji można opisać za pomocą modelu zmian liczebności cząstek oraz modelu zmian rozkładu wielkości cząstek.

Tabela 1. Zestawienie wzorów i definicji parametrów morfologicznych cząstek

Wzór	Parametr morfologiczny
$d_r = 2\sqrt{\frac{A}{\pi}}$	<i>Średnica równoważna (d<sub>r</sub>)</i> - średnica koła o takiej samej powierzchni, jaką miał obraz analizowanej cząstki.
$SF = \frac{2\sqrt{\pi A}}{P}$	<i>Współczynnik kształtu, kolistość (ang. Shape Factor (SF), circularity)</i> - stosunek obwodu koła o takiej samej powierzchni, jak powierzchnia cząstki do obwodu rzeczywistego analizowanej cząstki. Parametr SF przyjmuje wartości od 0 do 1 (cząstki sferyczne o rzucie idealnie kolistym).
$Zwartość = \frac{A}{A_t}$	<i>Zwartość</i> - stosunek powierzchni rzeczywistej cząstki do powierzchni figury wyznaczonej przez napiętą nić oplatającą cząstkę. Wartości <i>zwartości</i> mogą zmieniać się w przedziale od 0 do 1 (cząstki koliste).
$Wydluzenie = 1 - \frac{w}{l}$	<i>Wydluzenie</i> - stosunek szerokości do długości analizowanej cząstki. <i>Wydluzenie</i> przyjmuje wartości od 0 (cząstki koliste) do 1.
$Wypukłość = \frac{P_t}{P}$	<i>Wypukłość</i> - stosunek obwodu napiętej nici oplatającej cząstkę do obwodu rzeczywistego cząstki. <i>Wypukłość</i> przyjmuje wartości od 0 do 1. Wartość 1 oznacza, że cząstki przyjmują formę o idealnie gładkiej powierzchni.

Przyjmując pewne uproszczenie i podstawiając do równania kinetyki zmian liczebności cząstek (1) średnice agregatów odpowiadające średnicom kul o takiej samej objętości jak objętość cząstki tworzącej agregat (2) uzyskuje się zależność określającą kinetykę zmian wielkości agregatów (3).

$$\ln\left(\frac{n}{n_0}\right) = -\alpha_a \left(\frac{4}{\pi}\right) \phi G t_F \quad (1)$$

w której:

$n$  – liczebność cząstek, szt.·dm<sup>-3</sup>

$\alpha_a$  – współczynnik skuteczności zderzeń zachodzących podczas agregacji, (-)

$\Phi$  – stężenie objętościowe cząstek w jednostce objętości wody, dm<sup>3</sup>·dm<sup>-3</sup>

$G$  – gradient prędkości ruchu cieczy, s<sup>-1</sup>

$t_F$  – czas flokulacji, min.

$$n_0 \left(\frac{\pi}{6}\right) d_0^3 = n_t \left(\frac{\pi}{6}\right) d_t^3 \dots \frac{n_t}{n_0} = \frac{d_0^3}{d_t^3} \quad (2)$$

$$\ln = \left( \frac{d_t^3}{d_0^3} \right) = \alpha_a \frac{4}{\pi} \phi G t_F \quad (3)$$

w której:

$d$  – średnica równoważna agregatów.

W przypadku analizy zmian liczebności cząstek oraz zmian wielkości agregatów, parametrami decydującymi o przebiegu flokulacji są gradient prędkości ruchu cieczy ( $G$ ) oraz czas trwania procesu ( $t_F$ ). Gradient prędkości mieszania  $G$  opisuje ilość energii wprowadzonej do układu w czasie mieszania, rozproszonej w danej objętości cieczy o znanej lepkości (4).

$$G = \sqrt{\frac{P}{\mu V}} \quad (4)$$

w którym:

$P$  – moc włożona w mieszanie,  $\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-3}$

$V$  – objętość mieszanej cieczy,  $\text{m}^3$

$\mu$  – współczynnik lepkości dynamicznej,  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Moc włożoną w mieszanie cieczy  $P$  można określić na podstawie zależności uwzględniającej liczbę łopatek mieszadła ( $m$ ) i ich szerokość ( $b$ ), gęstość cieczy ( $\rho$ ), współczynnik oporów hydraulicznych ( $\zeta$ ), prędkość obrotową mieszadła ( $n$ ) oraz na promień mieszadła ( $r$ ) (5)

$$P = m\pi^3 \rho \eta^3 b r^4 \quad (5)$$

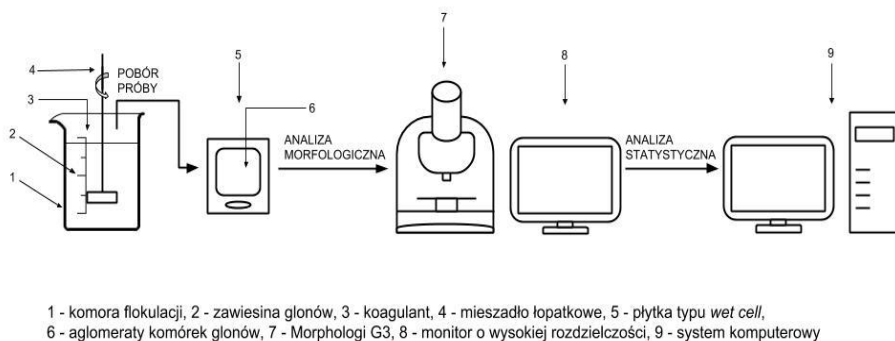
Gradient prędkości  $G$  wyrażony w  $\text{s}^{-1}$  rozumiany jest również jako różnica prędkości dwóch elementarnych objętości roztworu, rozmieszczonych w kierunku prostopadłym do kierunku przemieszczania się cieczy. W przypadku koagulacji optymalna wartość gradientu prędkości ruchu cieczy to taka, przy której mieszanie zapewnia maksymalną częstość zderzeń między cząstkami, a siły ścinające nie powodują rozrywania powstających agregatów. Optymalna wartość gradientu prędkości zależy od wytrzymałości agregatów, o której decyduje ich struktura morfologiczna i siła wiązań międzycząsteczkowych. Przekroczenie wartości granicznej powoduje zjawisko erozji powierzchniowej i rozpadu cząstek. Podobny efekt uzyskuje się w przypadku przedłużenia czasu mieszania, czemu towarzyszą zderzenia pomiędzy powstałymi agregatami, które mogą prowadzić do uszkodzenia delikatnej struktury kłaczków. Określenie optymalnych warunków prowadzenia procesu flokulacji polega zatem na osiągnięciu równowagi pomiędzy efektywną liczbą zderzeń pomiędzy cząstkami, a wytrzymałością powstających agregatów.

#### 4. METODYKA BADAŃ

**Przedmiot badań.** W badaniach wykorzystano monokulturową zawiesinę komórek sinic *Microcystis aeruginosa* powszechnie występującą w wodach powierzchniowych o wysokiej trofii. Rodzaj *Microcystis* należy do rzędu *Chroococcales*, jednokomórkowych cyanobakterii. Z uwagi na to, że komórki *M. aeruginosa* wytwarzają mikrocystynę, toksynę, która uszkadza i niszczy hepatocyty, należy ona do gatunków szczególnie niebezpiecznych dla zdrowia ludzi. Zawiesinę sinic przygotowano w warunkach laboratoryjnych. Hodowlę materiału biologicznego prowadzono w kolbach szklanych o pojemności 10 dm<sup>3</sup>, na pożywce Z8. Rozwój *M. aeruginosa* przebiegał w temperaturze 20–25°C przy sztucznym oświetleniu (lampa fluorescencyjna OSRAM L18W/11-860 Lumilux Plus Eco, fotoperiod 16h/8h). Komórki *M. aeruginosa* nie tworzyły skupisk, występowały w postaci pojedynczych cząstek dyskretnych. Badania i pomiary przeprowadzono wykorzystując zawiesinę sinic pobieraną z naczynia hodowlanego po rozcieńczeniu wodą destylowaną w stosunku 1:10.

**Metodyka badań technologicznych.** Naczynia reakcyjne w postaci zlewek polietylenowych miały wysokość czynną 130 mm i średnicę 100 mm. Zastosowany w badaniach chlorek żelaza (III) wprowadzano w dawce 20 mg Fe<sup>+3</sup>·dm<sup>-3</sup> do zlewek zawierających 1 dm<sup>3</sup> rozcieńczonej zawiesiny glonowej. Odczyn korygowano do stałej wartości pH 6,0 ± 0,1 przy użyciu roztworów HCl i NaOH. W badaniach wykorzystano wielomiejscowe mieszadło JLT-6 firmy Velp Scientifica z mieszadłami łopatkowymi o wymiarach 75×25 mm. Badania nad wpływem czasu mieszania prowadzono przy stałej prędkości obrotowej mieszadła (szybkie mieszanie: 100 obr.·min<sup>-1</sup> przez 1 minutę, wolne mieszanie: 10 obr.·min<sup>-1</sup> w zależności od zadanego czasu kontaktu). W czasie trwania flokulacji pobierano próbki z częstotliwością co 2 minuty w ciągu pierwszych 10 minut, a następnie materiał pobrano po 20, 40 i 60 minutach od momentu rozpoczęcia procesu (rys. 1). Badając wpływ prędkości obrotowej mieszadła na skuteczność flokulacji, zastosowano czas mieszania 20 min. Przyjęto prędkości obrotowe mieszadła – 10, 30, 50, 100, 150 obr.·min<sup>-1</sup>. Badania prowadzono w temperaturze 23,0 ± 0,1°C.

**Wykorzystana aparatura.** W badaniach nad morfologią zawiesin sinic wykorzystano mikroskopowy analizator obrazu Morphologi G3 firmy Malvern wyposażony w kasetę typu *wet cell* (100×80 mm). Próbki wody pobierano w końcowej fazie wolnego mieszania zwracając uwagę na ostrożne przenoszenie badanego materiału z naczynia reakcyjnego do kasety. W skład układu pomiarowego analizatora Morphologi G3 wchodziły mikroskop automatyczny oraz komputer z oprogramowaniem umożliwiającym kierowanie pomiarami i prowadzeniem analizy uzyskanych wyników.



Rys. 1. Schemat stanowiska do prowadzenia badań nad morfologią agregatów komórek glonów

Układ optyczny umożliwiał pomiar wybranych parametrów morfologicznych cząstek w zależności od zastosowanego obiektywu o powiększeniu  $50\times$  ( $0,5\text{--}40\ \mu\text{m}$ ),  $20\times$  ( $1,75\text{--}100\ \mu\text{m}$ ),  $10\times$  ( $3,5\text{--}210\ \mu\text{m}$ ),  $5\times$  ( $6,5\text{--}420\ \mu\text{m}$ ),  $2,5\times$  ( $13\text{--}1000\ \mu\text{m}$ ). Pomiarzy prowadzono z użyciem standardowych procedur operacyjnych – SOP (ang. *Standard Operating Procedure*). Procedura wymagała, aby przed przystąpieniem do pomiarów opracować zestaw ustawień, według których można było prowadzić analizy w sposób powtarzalny. Analizę zmian rozkładu wielkości cząstek dokonano przy użyciu programu Statistica 10 PL.

## 5. WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

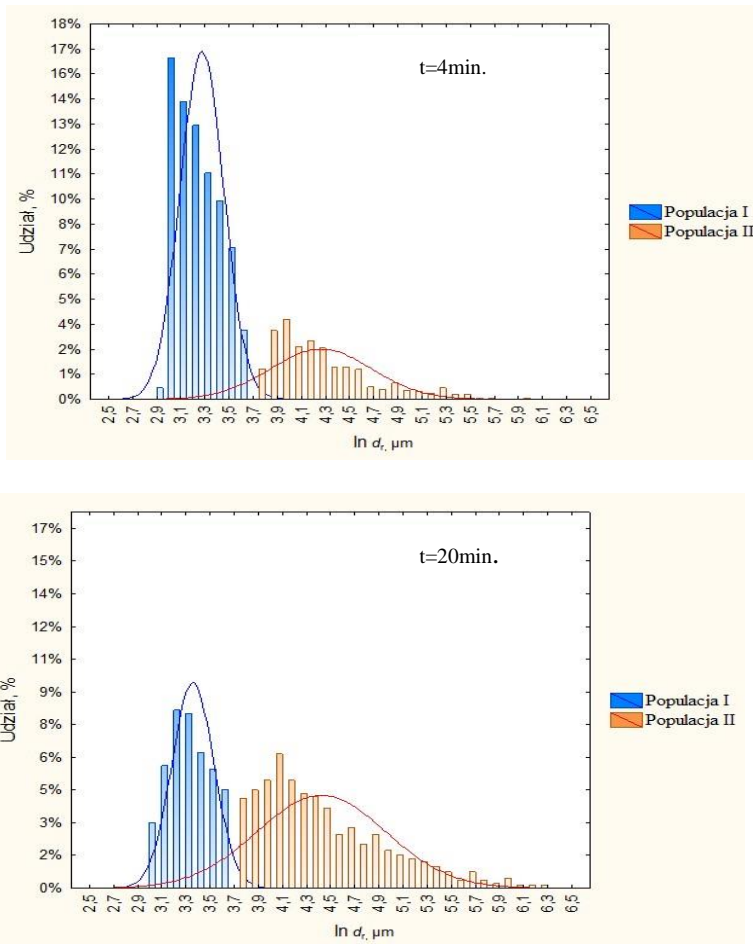
### 5.1. WPŁYW CZASU FLOKULACJI NA MORFOLOGIĘ AGREGATÓW SINIC *M. AERUGINOSA*

W czasie trwania koagulacji zawiesiny sinic *M. aeruginosa* pobierano próbki wody, które poddano analizie pod kątem zmian parametrów rozkładów średnicy równoważnej cząstek i zmian parametrów morfologicznych. Sinice *M. aeruginosa* po zadanym czasie kontaktu tworzyły agregaty o rozbudowanej strukturze. Jako pierwszą poddano analizie średnicę równoważną cząstek  $d_r$ .

Analiza wpływu czasu mieszania na rozkład średnicy równoważnej cząstek ujawniła, że w wyniku koagulacji tworzyły się rozkłady bimodalne. Zmienna  $d_r$ , podporządkowana była rozkładowi logarytmiczno-normalnemu. Zlogarytmowanie wartości zmiennej  $d_r$  umożliwiło uzyskanie rozkładów wielkości cząstek zbliżonych do symetrycznych (w ramach poszczególnych populacji), co pozwoliło scharakteryzować je za pomocą parametrów: wartość oczekiwana i odchylenie standardowe. Z uwagi na bimodalność rozkładu wielkości cząstek, wydzielono populację I (cząstek dyskretnych) oraz populację II (dużych agregatów). W wyniku zastosowania koagulantu w postaci chlorku żelaza (III) w stałej dawce równej  $20\ \text{mg Fe}^{+3}\cdot\text{dm}^{-3}$  zaobserwowano zmniejsz-



szczenie procentowego udziału cząstek dyskretnych (populacja I) oraz jednoczesny wzrost udziału dużych agregatów (populacja II) (rys. 2).

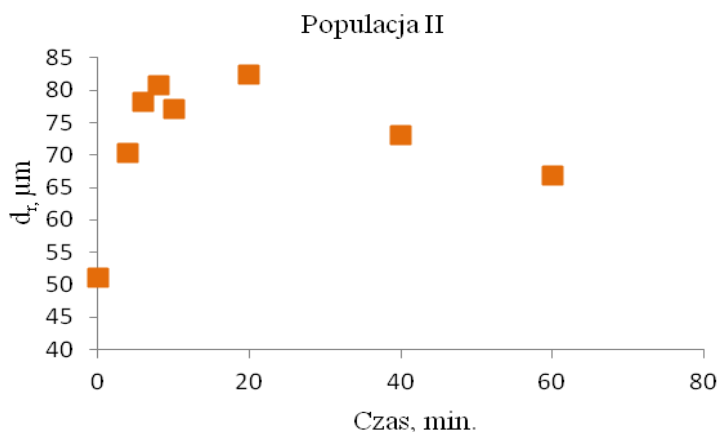


Rys. 2. Rozkład wielkości cząstek dyskretnych i agregatów sinic *M. aeruginosa* po koagulacji przy wybranych czasach flokulacji

Procentowy udział cząstek należących do populacji I na początku trwania procesu wynosił 84% (czas: 0min – brak wolnego mieszania), natomiast po 60 minutach dominującą była populacja II, której procentowy udział stanowił 64%. Analiza wartości średniej średnicy równoważnej populacji II wskazywała na wzrost wielkości cząstek w czasie do 20 minut, po którym zanotowano najwyższą wartość średniej średnicy równoważnej wynoszącą  $82\ \mu\text{m}$  (rys. 3).

Prowadzenie procesu flokulacji przekraczającym 20 minut skutkowało niewielkim spadkiem średnicy równoważnej agregatów. Wzrost wartości odchylenia standardo-

wego w populacji II i jednocześnie jego spadek w przypadku populacji I również wskazuje na wzrost wielkości cząstek. Uzyskane wyniki badań wskazują, że wydłużenie czasu mieszania powodowało wzrost liczby zderzeń, a tym samym wzrost wielkości cząstek. Jednak wydłużenie czasu kontaktu powinno odbywać się w określonym przedziale czasu ze względu na wytrzymałość powstających agregatów. Układ flokulujący dąży zatem do ustalenia stanu równowagi pomiędzy udziałem procentowym i wielkością cząstek dyskretnych, a udziałem procentowym i wielkością powstających agregatów.



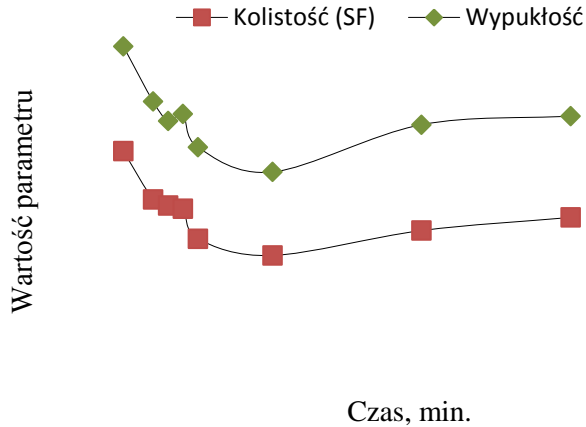
Rys. 3. Zmiany średniej średnicy równoważnej cząstek populacji II w czasie

Pozostałe analizowane parametry morfologiczne nie wykazywały, aż tak widocznych różnic w wartościach na skutek wydłużania czasu prowadzenia procesu koagulacji. Jednak zauważono pewne tendencje zachodzących zmian w przypadku parametru morfologicznego w postaci kolistości i wypukłości. W przedziale czasu od 0 do 20 minut wartości obydwu parametrów malały, a następnie w niewielkim stopniu rosły i utrzymywały się na stałym poziomie (rys. 4).

Wskaźnik SF populacji II w czasie od 0 do 20 minut obniżył swoją wartość z 0,28 do 0,18. Kolistość rozumiana jako stosunek obwodu okręgu o takim samym polu jak rzut cząstki do obwodu rzeczywistego tej cząstki świadczyła o coraz bardziej nieregularnym obwodzie powstających agregatów. Przypuszczenie to potwierdza parametr wypukłości. W czasie do 20 minut zanotowano spadek wypukłości agregatów komórek *M. aeruginosa* z 0,38 do 0,26. Znaczna różnica pomiędzy obwodem napiętej nici oplatającej cząstkę ( $P_i$ ), a obwodem rzeczywistym cząstki ( $P$ ), decydowała o niewielkiej wartości wypukłości wynikającej z poszarpanej, nieregularnej powierzchni brzowej agregatów.

Zmiany w wydłużeniu agregatów w czasie prowadzenia flokulacji były niewielkie. Parametr ten zmieniał się w przedziale wartości 0,32–0,35. Stosunkowo małe różnice

wydłużenia występujące od momentu rozpoczęcia do zakończenia procesu świadczą o równomiernym rozbudowywaniu się cząstek w płaszczyźnie X i Y.



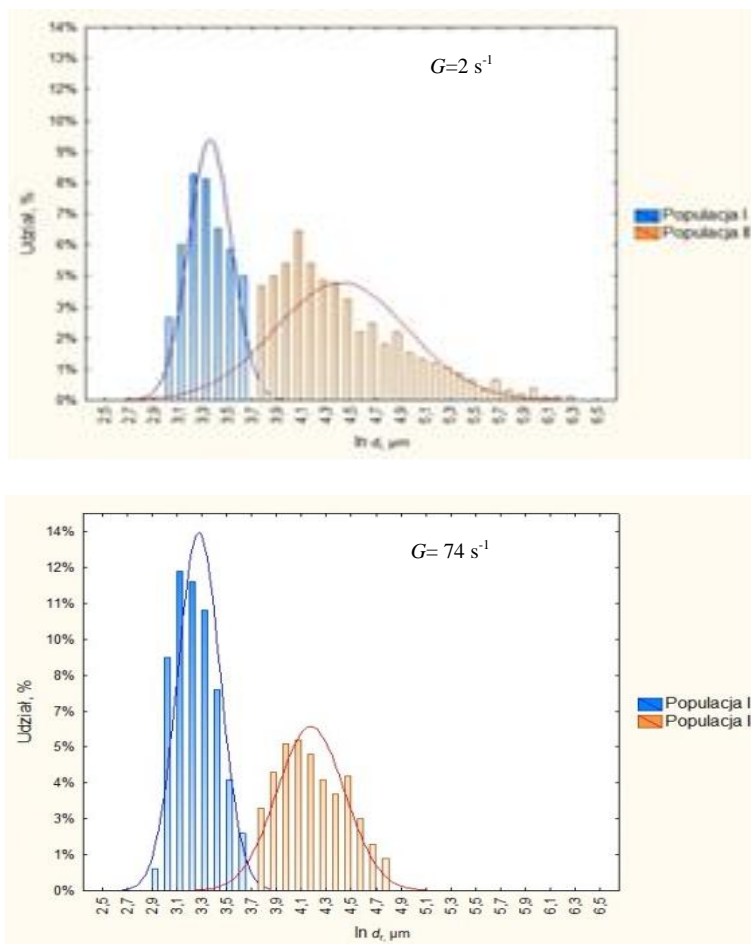
Rys. 4. Zmiany wartości parametrów morfologicznych agregatów zachodzące w czasie przebiegu procesu flokulacji

## 5.2. WPŁYW GRADIENTU PRĘDKOŚCI NA MORFOLOGIĘ AGREGATÓW *SINIC M. AERUGINOSA*

Zgodnie z zależnością (3) decydujący wpływ na zmiany liczebności cząstek, a tym samym na zmiany wielkości agregatów oprócz czasu flokulacji ma gradient prędkości ruchu cieczy  $G$ . Badania nad wpływem gradientu prędkości na skuteczność flokulacji wykonano dla czterech prędkości obrotowych mieszadła przy, których uzyskano  $G = 12, 26, 74$  i  $137 \text{ s}^{-1}$ . W analizie wzięto pod uwagę również wyniki badań uzyskane w pierwszym etapie dotyczącym wpływu czasu kontaktu na morfologię agregatów, gdzie jednym z zadanych czasów był czas 20 min. Zastosowano wówczas  $G = 2 \text{ s}^{-1}$  ( $10 \text{ obr} \cdot \text{min}^{-1}$ ).

W wyniku zwiększania ilości energii wprowadzonej do układu wyrażonej wartością  $G$  następowały zmiany w rozkładzie średnicy równoważnej cząstek (rys. 5). Utworzone agregaty tworzyły populacje bimodalne, a zmienna  $d_r$  podporządkowana była rozkładowi logarytmiczno-normalnemu. Zlogarytmowanie wartości zmiennej  $d_r$  umożliwiło uzyskanie rozkładów wielkości cząstek zbliżonych do symetrycznych (w ramach poszczególnych populacji), co pozwoliło scharakteryzować je za pomocą parametrów: wartość oczekiwana i odchylenie standardowe. Podobnie jak w przypadku badań nad wpływem czasu kontaktu na przebieg flokulacji, zlogarytmowano wartości zmiennej  $d_r$ , a cząstki podzielono arbitralnie na dwie populacje odpowiadające cząstkom dyskretnym (populacja I) oraz agregatom o znacznej wielkości (populacja

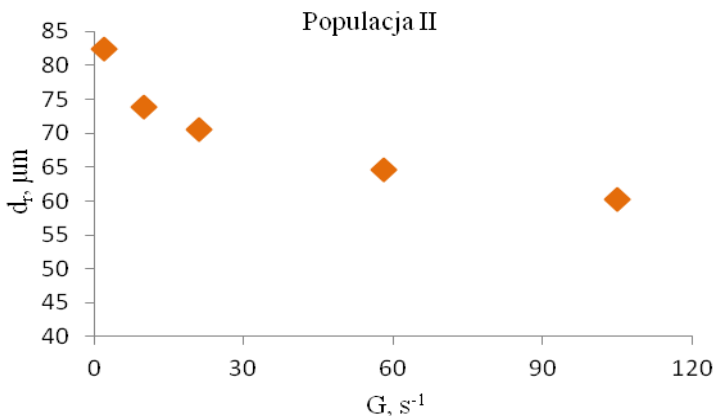
II). Wzrost gradientu prędkości prowadził do wzrostu udziału procentowego populacji I oraz jednoczesnego spadku udziału populacji II (rys. 5). Udział procentowy liczby cząstek dyskretnych uległ zwiększeniu z 42% ( $G = 2 \text{ s}^{-1}$ ) do 58% ( $G = 137 \text{ s}^{-1}$ ).



Rys. 5. Rozkład wielkości cząstek i agregatów sinic *M. aeruginosa* po koagulacji przy różnych gradientach prędkości  $G$

Wzrost wartości  $G$  wpłynął na zmniejszenie średniej średnicy równoważnej powstających procesie flokulacji agregatów. Najniższą wartość  $d_r$  zanotowano po zastosowaniu najwyższego gradientu prędkości  $G$  i wynosiła ona  $60 \mu\text{m}$  (rys. 6). Wyraźne zmniejszenie wartości średniej średnicy równoważnej cząstek populacji II oraz zmniejszenie wartości odchylenia standardowego wskazywało, że zwiększenie ilości energii wprowadzonej do układu prowadziło do erozji powierzchniowej kłaczków. Zastosowanie gradientu prędkości  $G > 2 \text{ s}^{-1}$  skutkowało większą siłą ścinania i prowa-

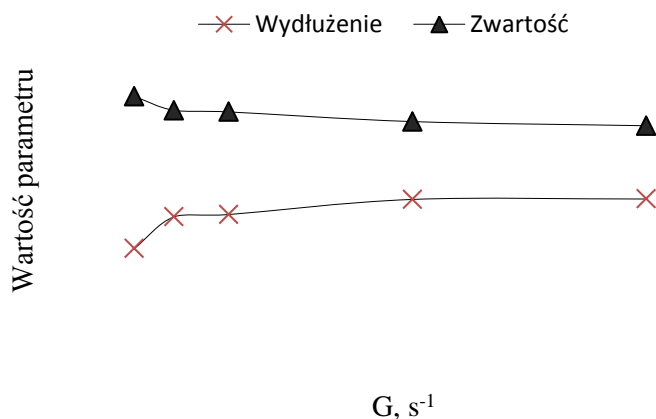
dziło do rozpadu agregatów sinic oraz zmniejszenia skuteczności procesu agregacji. Zagadnienie uzdatniania wód zawierających zawiesinę sinicową badał również Aktas i in. [2014]. Autorzy prowadzili doświadczenia nad aglomeracją komórek *sinic* *Synechococcus* sp., analizując wpływ czasu i prędkości szybkiego mieszania na wielkość powstających agregatów. Uzyskane przez Aktas i in. [2014] wyniki badań potwierdzają przypuszczenia dotyczące agregacji komórek sinic. Określenie parametrów procesu w postaci czasu i gradientu prędkości mieszania, polega na osiągnięciu równowagi pomiędzy efektywną liczbą zderzeń pomiędzy cząstkami, a wytrzymałością powstających agregatów.



Rys. 6. Zmiana średniej średnicy równoważnej cząstek populacji II przy zastosowaniu różnych gradientów prędkości mieszania

W przypadku wpływu gradientu prędkości  $G$  na parametry morfologiczne, zaobserwowano tendencję do wydłużania się cząstek. Zwiększanie ilości energii wprowadzanej do układu flokującego powodowało powstawanie agregatów o coraz większym wydłużeniu i mniejszej zwartości (rys. 7). Parametr morfologiczny w postaci zwartości opisaney jako stosunek pola powierzchni cząstki do pola powierzchni określonego przez napiętą nić opasającą cząstkę osiągnął w przypadku cząstek populacji II wartość równą 0,55.

Cząstki na skutek zwiększania prędkości mieszania charakteryzowały się coraz większą różnicą powierzchni uzyskanych pól, a tym samym mniejszą zwartością. Ponadto zwiększanie ilości energii wprowadzanej do układu powodowało wydłużanie cząstek, które po zastosowaniu  $G = 74$  i  $137 s^{-1}$  osiągnęły średnią wartość równą 0,43.



Rys. 7. Zmiany wartości parametrów morfologicznych agregatów przy zastosowaniu różnych gradientów prędkości mieszania

## 6. WNIOSKI

1. Zmiana czasu flokulacji i gradientu prędkości  $G$  w istotny sposób wpłynęły na wielkość utworzonych agregatów komórek sinicy *M. aeruginosa*.

2. Wyniki badań dotyczące zmian średnicy równoważnej w czasie wskazywały na to, że proces ten powinien odbywać się w określonym przedziale czasu. Prowadzenie procesu przez 20 minut zapewniło utworzenie agregatów o największej średnicy.

3. Wpływ czasu na morfologię cząstek był zauważalny w przypadku parametrów kolistości i wypukłości.

4. Analiza wpływu gradientu prędkości mieszania  $G$  na rozkład średnicy równoważnej cząstek ujawniła, że wraz ze wzrostem ilości energii wprowadzanej do układu średnica agregatów malała.

5. Na skutek działania coraz większej siły odśrodkowej agregaty charakteryzowały się coraz większym wydłużeniem i mniejszą zwartością.

## LITERATURA

- [1] AKTAS T.S., FUJIBAYASHI M., TAKEDA F., MARUO CH., NISHIMURA O., *The role of rapid mixing condition on picophytoplankton floc growth*, Desalination and water treatment 2014, (52): 1404–1413.
- [2] CHOW C.W.K., HOUSE J., VELZEBOER R.M.A., DRIKAS M., BURCH M.D., SREFFENSEN D.A., *The effect of ferric chloride flocculation on cyanobacterial cells*, Wat. Res 1998, 32(3): 808–814.

- [3] LI. T., ZHU Z., WANG D., YAO Ch., TANG H., *Characterization of floc size, strength and structure under various coagulation mechanism*, Powder Technology 2006, (168): 104–110.
- [4] WANG D., WU R., JIANG Y., CHOW C.W.K., *Characterization of floc structure and strength: Role of changing shear rates under various coagulation mechanism*, Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2011, (379): 36–42.

USE OF IMAGE ANALYZER IN THE EVALUATION OF THE FLOCCULATION OF CELLS  
CYANOBACTERIUM *MICROCYSTIS AERUGINOSA*

In this paper, the influence of flocculation time and the velocity gradient of the liquid on the morphology of the *Cyanobacterium Microcystis aeruginosa* aggregates, commonly present in waters with high trophic state have been assessed. The tests were performed using a Morphologi G3 image analyzer. It has been found that a change in the duration of the flocculation process and the amount of energy introduced to the system significantly affected the size of the formed aggregates.

*dezintegracja ultradźwiękowa, fermentacja metanowa,  
osady ściekowe, biogaz*

Anna HAJDUK\*, Marcin DĘBOWSKI\*, Marcin ZIELIŃSKI\*,  
Izabella KŁODOWSKA\*, Piotr ROZPONDEK\*, Magdalena ROKICKA\*,  
Karolina KUPCZYK\*, Dawid SZWARC\*, Beata ŁĄCZYŃSKA\*\*

## **DEZINTEGRACJA OSADÓW ŚCIEKOWYCH W ULTRADŹWIĘKOWYM REAKTORZE CYRKULACYJNYM**

Rozwój nowoczesnych technologii, a także wzrost efektywności procesów biologicznego oczyszczania ścieków bezpośrednio przyczynia się do zwiększenia ilości powstających osadów nadmiernych [3, 6]. Konieczność ograniczenia kosztów związanych z przeróbką i zagospodarowaniem osadów ściekowych wymusza konieczność opracowania metod optymalizujących tego rodzaju procesy [1]. Przykładem tego typu rozwiązania jest zastosowanie ultradźwiękowej dezintegracji, która stymuluje przebieg beztlenowej stabilizacji osadów [4]. W publikacji przedstawiono wyniki prac badawczych nad procesem dezintegracji ultradźwiękowej oraz zaprezentowano jej wpływ na zmiany parametrów fizykochemicznych osadów oraz efektywność procesu fermentacji metanowej osadów ściekowych.

### **1. WSTĘP**

Funkcjonowanie biologicznych systemów oczyszczania ścieków jest nierozwalnie związane z koniecznością prowadzenia odpowiedniej gospodarki osadami ściekowymi. Jednym z kierunków rozwoju metod postępowania z tego typu odpadami jest wykorzystanie biologicznych procesów stabilizacji, opartych na fermentacji metanowej. Jedną z korzyści tego typu rozwiązań jest zwiększenie wydajności produkcji biogazu [5].

---

\* Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, Katedra Inżynierii Środowiska, ul. Oczapowskiego 2, 10-719 Olsztyn, anna.hajduk@uwm.edu.pl.

\*\* Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, Katedra Ichtiologii, ul. Oczapowskiego 2, 10-719 Olsztyn.



Zgodnie z obecnie obowiązującym stanem prawnym neutralizacja osadów ściekowych poprzez ich składowanie jest zabroniona [13]. W związku z tym faktem, preferowanym kierunkiem zagospodarowania osadów ściekowych jest ich przyrodnicze lub rolnicze wykorzystanie. Osady przeznaczone do recyklingu w środowisku muszą spełniać odpowiednie wymogi dotyczące składu chemicznego oraz cech higieniczno-sanitarnych. Odpowiednie właściwości fizyko-chemiczne osadów ściekowych przeznaczonych na ten cel można osiągnąć w procesie fermentacji metanowej. Jest to kaskada przemian biochemicznych, podczas której wielkocząsteczkowe związki organiczne ulegają rozkładowi do metanu i dwutlenku węgla [2, 10, 16]. Proces ten przebiega w warunkach beztlenowych w następujących po sobie fazach hydrolizy, kwasogenezy, octanogenezy, metanogenezy prowadzonych przez różne grupy organizmów [14]. Produktem końcowym beztlenowej stabilizacji jest osad pofermentacyjny o zmniejszonej ilości związków organicznych oraz biogaz, składający się głównie z metanu i dwutlenku węgla [1]. Głównym celem prowadzenia fermentacji osadów ściekowych jest ograniczenie ich zdolności do zagniwania oraz uzyskanie osadów podatnych na odwadnianie oraz bezpiecznych pod względem sanitarnym [7]. Proces beztlenowej stabilizacji osadów ściekowych można zintensyfikować dzięki zastosowaniu wstępnej dezintegracji osadów nadmiernych w polu ultradźwiękowym [8].

Dezintegracja osadów jest procesem mającym na celu doprowadzenie do rozerwania wiązań między komórkami mikroorganizmów, zniszczenie tych komórek wraz z uwolnieniem substancji organicznych w nich zawartych oraz wody biologicznej, co wpływa pozytywnie na dalsze etapy przeróbki tych osadów. Proces ten prowadzi także do przyspieszenia procesu hydrolizy poprzez uwolnienie enzymów zawartych w komórkach [12, 15]. Wyróżnić można dwa rodzaje efektów dezintegracji ultradźwiękowej, a mianowicie bezpośrednie i technologiczne. Do pierwszych zalicza się hydrolizę i rozdrobnienie cząstek fazy stałej osadów. Ocenę efektów bezpośrednich dokonuje się na podstawie wskaźników dezintegracji m.in.: w oparciu o ChZT w cieczy osadowej, odwadnialność osadów, a także badanie aktywności oddechowej, zawartości białek oraz analizę zmian struktury i wielkości kłaczków [11, 10]. Efekty technologiczne z kolei obserwuje się i bada w kolejnych etapach przeróbki osadów. W przypadku fermentacji metanowej efektem oczekiwanym jest wzrost produkcji biogazu, zwiększenie koncentracji metanu w biogazie, ograniczenie ilości osadów przefermentowanych oraz poprawa podatności na odwadnianie [17]. Osad wstępny powstaje w wyniku procesów mechanicznych i stanowi głównie zawieszinę łatwo opadającą, która jest podatna na procesy biologicznego rozkładu w warunkach. Z tego względu obróbce wstępnej poddaje się zwykle strumień osadu nadmiernego.

Celem przedstawionych zagadnień i wykonanych badań jest analiza wpływu procesu dezintegracji ultradźwiękowej osadów ściekowych na zmiany parametrów fizykochemicznych osadów oraz przebieg fermentacji metanowej.

## 2. MATERIAŁY I METODY

W badaniach wykorzystano wstępnie zagęszczony surowy osad nadmierny. Charakterystykę osadów surowych wykorzystanych w badaniach przedstawia tabela 1.

Tabela 1. Charakterystyka surowych osadów ściekowych testowanych podczas eksperymentów

Parametr	Jednostka	Wartość
pH	-	6,23
CSK	[s]	92
ChZT odcieku	mgO <sub>2</sub> ·dm <sup>-3</sup>	262
Sucha masa	g·dm <sup>-3</sup>	45,89
Sucha masa organiczna	g·dm <sup>-3</sup>	34,8
Sucha masa mineralna	g·dm <sup>-3</sup>	11,09

Podczas eksperymentów stosowano dezintegrator ultradźwiękowy składający się z komory wyposażonej w głowice ultradźwiękowe o wymiarach 0,68 x 0,08 (wys. x szer.), dopływu i spustu osadów oraz stacji zasilającej. Urządzenie to posiada dziesięć głowic ultradźwiękowych o następujących parametrach: napięcie zasilające 230 V 50 Hz, częstotliwość ultradźwięków 35 kHz ± 5% oraz gęstość mocy 5 W·cm<sup>2</sup>.

Podczas wykonywania eksperymentu osad surowy pozyskiwany z oczyszczalni ścieków „Łyna” w Olsztynie wstępnie poddawany był procesowi homogenizacji trwającej 5 minut. Do przeprowadzenia tego procesu wykorzystano mieszadło mechaniczne IKA RW 16 Basic ze śmigłem mieszadła IKA 074100IKA R 1242. Następnie do reaktora podłączona została pompa obiegowa Type SK 71S/4TFGetriebebau NORD, której zadaniem było nieustanne mieszanie osadów ściekowych znajdujących się w dezintegratorze.

Eksperyment został podzielony na pięć wariantów. Kryterium podziału był czas zatrzymania osadów ściekowych w obszarze narażonym na działanie fal ultradźwiękowych. Wyróżniono następujące warianty badawcze: wariant 1 – 0 minut, wariant 2 – 5 minut, wariant 3 – 10 minut, wariant 4 – 15 minut, wariant 5 – 20 minut, wariant 6 – 25 minut, wariant 7 – 30 minut.

Podczas badań wykonano następujące analizy fizykochemiczne: ChZT, czas ssania kapilarnego (CSK), zawartość suchej masy, suchej masy mineralnej, suchej masy organicznej. Pomiar czasu ssania kapilarnego osadów ściekowych wykonano przy pomocy urządzenia CST Timer firmy Klimapol Sp. z o. o. Wartość wskaźnika ChZT oznaczona została przy użyciu spektrofotometru HACH Lange 5000 z wykorzystaniem testu LCK 914. ChZT oznaczone było w odcieku osadów surowych i osadów po dezintegracji.

Proces fermentacji metanowej prowadzono w modelowych komorach fermentacyjnych firmy WTW, które składają się z komór reakcyjnych połączonych szczelnie z urządzeniami pomiarowo-rejestrującymi. Analizy wykonano w trzech wariantach.

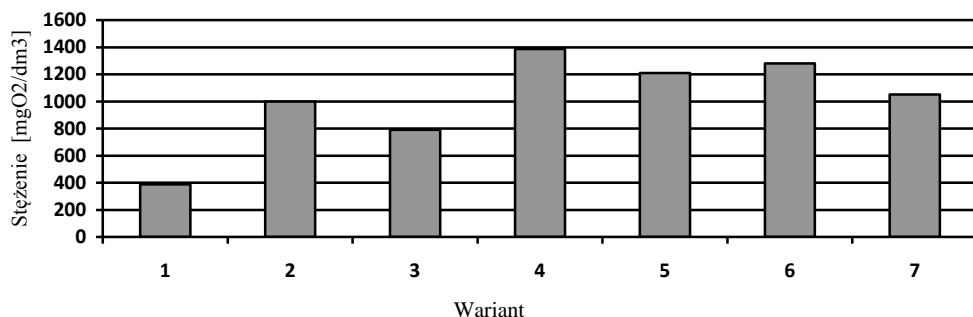
W wariancie pierwszym wykonana została próba zerowa, w której do komór fermentacyjnych wprowadzony został osad beztlenowy. W wariancie drugim do inoculum bakterii beztlenowych wprowadzono osad beztlenowy niepoddany procesowi dezintegracji. W wariancie trzecim użyto inoculum bakterii beztlenowych w połączeniu z osadem po 15 minutowej dezintegracji ultradźwiękami. Do badań respirometrycznych użyto wariant, w którym oceniona na podstawie ChZT rozpuszczonego efektywność dezintegracji była najwyższa. Zastosowana metoda badawcza pozwoliła na określenie podatności stosowanych substratów organicznych na biodegradację oraz ilość i skład gazowych produktów metabolizmu. Urządzenia rejestrowały i analizowały zmiany ciśnienia parcjalnego w komorze pomiarowej wywołanego produkcją biogazu w beztlenowych procesach prowadzonych przez mikroorganizmy. Charakterystykę inoculum bakterii beztlenowych stosowanego w eksperymencie przedstawia tabela 2.

Tabela 2. Charakterystyka inoculum bakterii beztlenowych

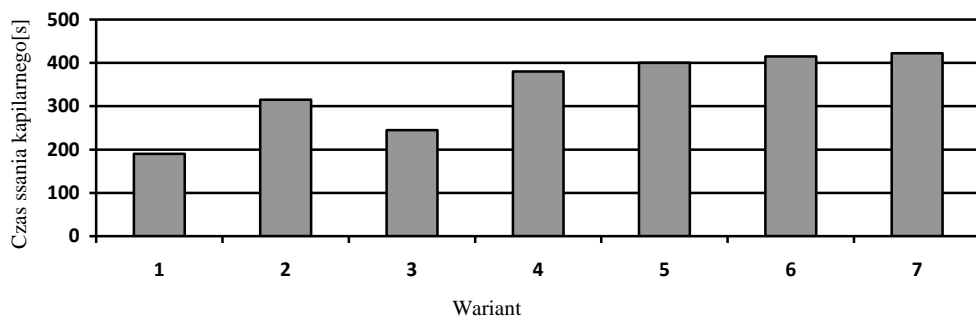
Parametr	Jednostka	Wartość średnia	Odchylenie standardowe
pH	-	7,98	0,10
Uwodnienie	[%]	96,6	0,20
Sucha masa	[%]	3,4	0,2
Substancje lotne	[% s.m.]	49,18	2,63
Popiół	[% s.m.]	50	1,86
CSK	[s]	479	9,20

### 3. WYNIKI BADAŃ

Wartość ChZT osadu surowego wynosiła  $388 \text{ mg O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$ . Najwyższą wartość ChZT po procesie dezintegracji uzyskano w wariancie 4 i wynosiła ona  $1386 \text{ mg O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$ , a najniższą w wariancie 3 i wynosiła ona  $790 \text{ mg O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$ . W pozostałych wariantach wartość ChZT kształtowała się na podobnym poziomie. Stwierdzono, iż wartość CSK w wariancie 1 była najniższa i wyniosła 190 s. W wariancie 2 kształtowała się na poziomie bliskim 300 s, w wariancie 3 wynosiła 245 s. W wariantach od 4 do 7 oscylowała blisko wartości 400 s. Uzyskane wartości suchej masy testowanych osadów oraz jej poszczególnych frakcji kształtowały się na zbliżonym poziomie. Najwyższą zawartość suchej masy odnotowano w osadzie poddawanym 30 minutowej dezintegracji, natomiast najniższą w wariancie 2, w którym osad poddawany był 10 minutowej dezintegracji (tabela 3).



Rys. 1. Wartości ChZT w odcieku w kolejnych wariantach eksperymentu



Rys. 2. Czas ssania kapilarnego w kolejnych wariantach eksperymentu

Tabela 3. Wartość suchej masy, suchej masy mineralnej, suchej masy organicznej w osadzie po dezintegracji

Wariant	Sucha masa [g·dm <sup>-3</sup> ]	Sucha masa mineralna [g·dm <sup>-3</sup> ]	Sucha masa organiczna [g·dm <sup>-3</sup> ]
1	41,78	9,44	32,34
2	41,68	9,91	31,77
3	39,24	9,00	30,24
4	41,61	9,10	32,21
5	45,75	10,83	34,92
6	49,50	11,39	38,11
7	49,82	11,51	38,31

Podczas badań respirometrycznych przeanalizowana została produkcja biogazu oraz zawartość metanu w wyprodukowanym biogazie. W przedstawionej poniżej tabeli widać wyraźnie, jak wzrastała produkcja biogazu. Najniższą ilość biogazu odnotowano w próbie pierwszej, gdzie fermentacji został poddany osad beztlenowy. W pró-

bie numer dwa badana była produkcja biogazu z osadu beztlenowego połączonego wraz z badanymi osadami ściekowymi surowymi. Najwyższą wydajność produkcji biogazu odnotowano w próbie trzeciej, gdzie do analizy użyto osad beztlenowy w połączeniu z osadem po 15 minutowej dezintegracji ultradźwiękami. Różnica między próbą pierwszą a trzecią wynosi  $183,8 \text{ m}^3 \cdot \text{t s.m.}^{-1}$  przy przyjętym obciążeniu  $2,0 \text{ kg s.m.o.} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ . Z zebranych w tabeli wyników widać również, iż zawartość metanu w badanych próbach różniła się nieznacznie. Najniższą zawartość metanu w wyprodukowanym biogazie zanotowano w próbie pierwszej, zaś najwyższą w próbie trzeciej. Różnica między tymi próbami wynosiła 3,3%.

Tabela 4. Produkcja biogazu i zawartość metanu

Próba	Produkcja biogazu [ $\text{m}^3 \cdot \text{t s.m.}^{-1}$ ]	Zawartość metanu [%]
1	$413,1 \pm 47,1$	$63,8 \pm 4,1$
2	$499,3 \pm 71,2$	$66,2 \pm 3,3$
3	$596,9 \pm 31,5$	$67,1 \pm 2,8$

#### 4. WNIOSKI

Analizując uzyskane wyniki, pod kątem ChZT rozpuszczonego, można stwierdzić, że najwyższą wartość tego wskaźnika uzyskujemy w próbie poddanej 15 minutowej dezintegracji. Wariant ten w połączeniu z inoculum bakterii beztlenowych został wykorzystany w badaniach respirometrycznych, skutkując najwyższym uzyskiem biogazu.

Obecne trendy w technologiach oczyszczania ścieków i unieszkodliwiania osadów opierają się głównie na zmniejszenie energochłonnych kosztów eksploatacji oczyszczalni. Metodą, która pozwala osiągnąć ten cel, jest dezintegracja ultradźwiękowa przed procesem fermentacji metanowej. Jej efekty zależą od wielu czynników, tj. typu i charakterystyki osadów, stężenia suchej masy, ilości energii dostarczonej do procesu. Warto jest więc, zarówno przed jak i po zastosowaniu tej metody sprawdzić dokładne właściwości fizyko-chemiczne osadów.

#### LITERATURA

- [1] ANDREOLI C.V., SPERLING M., FERNANDES F., *Sludge treatment and disposal*, IWA publishing, Vol 6. Chapter 4, Biological wastewater treatment series, 2007.
- [2] BIEN J., WORWAĞ M., NECZAJ E., KACPRZAK M., MILCZAREK M., GAŁWA-WIDERA M., *Kofermentacja odpadów tłuszczowych i osadów ściekowych*, Inżynieria i Ochrona Środowiska, 2008, T.11, s. 73–82.

- [3] BIEŃ J., SZPARKOWSKI I., *Wpływ kondycjonowania osadów nadmiernych na stężenie lotnych kwasów tłuszczowych w procesie stabilizacji beztlenowej*, Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 2005, No. 7–8, 39–46.
- [4] FUKAS-PŁONKA Ł., JANIK M., *Fermentacja osadów nadmiernych*, EkoTechnika, 2006, No. 1.
- [5] ISKRA K., MIODOŃSKI S., *Dezintegracja osadu nadmiernego-dobra praktyka czy konieczność?* [w:] Interdyscyplinarne zagadnienia w inżynierii i ochronie środowiska, Tom 4, pod red. T.M. TRACZEWSKIEJ i B. KAŹMIERCZAKA, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2014.
- [6] KRZANOWSKI S., WAŁĘGA A., *Ocena przebiegu procesu nityfikacji w oczyszczaniu ścieków z osadem czynnym przy wykorzystaniu różnych metod obliczania wieku osadu*, Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 2009, No. 2, 29–34.
- [7] MAGREL L., *Prognozowanie procesu fermentacji metanowej mieszaniny osadów ściekowych oraz gnojowicy*, Wydawnictwo Politechniki Białostockiej, Białystok 2004.
- [8] NEIS U., NICKEL K., TIEHM A., *Enhancement of anaerobic sludge digestion by ultrasonic disintegration*, Water Science and Technology, 2000, Vol. 42, No. 9, 73–78.
- [9] PODEDWORNA J., UMIEJEWSKA K., *Technologia osadów ściekowych*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2008, 114–115.
- [10] RAI C.L., STRUENKMANN G., MUELLER J., Rao P.G., *Influence of ultrasonic disintegration on sludge growth reduction and its estimation by respirometry*, Environ. Scien. Technol., 2004, Vol. 38, No. 21, 5779–5785.
- [11] TIEHM A., NICKEL K., ZELHORN M., NEIS U., *Ultrasonic waste activated sludge disintegration for improving anaerobic stabilization*, Water Research, 2001, Vol. 35, No. 8, 2003–2009.
- [12] TIEHM A., NICKEL K., NEIS U., *The use of ultrasound to accelerate the anaerobic digestion of sewage sludge*, Water Science and Technology, 1997, Vol. 36, No. 11, 121–128.
- [13] TYTŁA M., ZIELEWICZ E., *Badanie wpływu warunków prowadzenia dezintegracji ultradźwiękowej osadów ściekowych na uzyskane efekty*, [w:] Inżynieria Środowiska – Młodym Okiem, Tom 5 Ścieki i Osady Ściekowe, pod red. I. SKOCZKO, J. PIEKUTIN i K. KŁOZA, Oficyna Politechniki Białostockiej, Białystok 2014, 70–97.
- [14] WORWAŃ M., BRZESKA K., ZAWIEJA I., BIEŃ J., *Stabilizacja beztlenowa osadów ściekowych pochodzących z przemysłu celulozowo-papierniczego*, Proceeding of ECOpole, 2008, Vol. 2,2, 493–498.
- [15] ZAWIEJA I., WOLNY L., *Wpływ mocy procesora ultradźwiękowego na biodegradowalność osadów ściekowych*, Rocznik Ochrona Środowiska, 2011, Vol. 13, 1719–1730.
- [16] ZHANG G., ZHANG P., YANG, CHEN Y., *Ultrasonic reduction of excess sludge from the activated sludge system*, Journal of Hazardous Materials, 2007, Vol. 145, 515–519.
- [17] ZIELEWICZ E., *Ultradźwiękowe wspomaganie hydrolizy osadów nadmiernych*, Przegląd Komunalny, 2010, No. 12, 74–77.

## DISINTEGRATION SLUDGE IN A LOOP REACTOR

Development of new technologies and increase the efficiency of biological wastewater treatment processes contributes to increase the amount of excess sludge formed [1,2]. The main challenge, which need to be addressed now, is to reduce the amount of sediment deposited. In view of the fact that the cost of reworking and disposal of sewage sludge represent a significant part of the total costs associated with the operation of such facilities observe a need for methods to intensify these processes [3]. An example of this is the ultrasonic disintegration being adjunct anaerobic sludge stabilization, which, due to the presence of resistant organisms anaerobic processes difficult fermentable [4]. In article will be discussed the issue of ultrasonic disintegration, its impact on the process of fermentation of sewage sludge and sediment physicochemical parameters change.

Karolina JASIEWICZ\*

## **WYKORZYSTANIE OSADÓW ŚCIEKOWYCH NA OBSZARZE GMINY KROTOSZYN**

W pracy przedstawiono koncepcyjny projekt wykorzystania osadów ściekowych pochodzących z komunalnej oczyszczalni ścieków w Krotoszynie. W treści artykułu skupiono się na wykorzystaniu osadów ściekowych na cele rolnicze. Na podstawie wyników analiz uzyskanych z komunalnej oczyszczalni ścieków w Krotoszynie stwierdzono, że produkowane tam osady mogą stanowić bardzo dobry materiał nawozowy. Obszary do zastosowania komunalnych osadów ściekowych wytypowano zgodnie z Ustawą z dnia 14 grudnia o odpadach [8]. Przydatność osadów ściekowych oraz proponowane dawki ich zastosowania określono na podstawie Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 13 lipca 2010 roku w sprawie komunalnych osadów ściekowych [7]. Do zastosowania osadów ściekowych wytypowano pięć działek rolniczych w miejscowości Benice (gmina Krotoszyn). Wielkość każdej z pięciu działek nie przekraczała 50000 m<sup>2</sup> (5 ha).

### **1. WSTĘP**

Wszelka działalność człowieka nieodzownie związana jest z powstawaniem wszelkiego rodzaju zanieczyszczeń, w tym ścieków, a co za tym idzie, także osadów ściekowych. Ilość oraz jakość osadów ściekowych jest ściśle związana z technologią oczyszczania ścieków stosowaną w danej oczyszczalni, zarówno w procesach mechanicznych, chemicznych oraz biologicznych [5].

Sposób ostatecznego zagospodarowania osadów ściekowych jest obecnie sporym wyzwaniem dla oczyszczalni, która, jako posiadacz osadów, w pierwszej kolejności zobligowana jest do poddania ich odzyskowi. Jeżeli odzysk komponentów osadów ściekowych jest nieuzasadniony technologicznie lub ekonomicznie, wtedy powinny one ulec unieszkodliwieniu.

---

\* Politechnika Wrocławska, Wydział Inżynierii Środowiska, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, karolina.jasiewicz@pwr.edu.pl.



W Polsce osady ściekowe w większości podlegają składowaniu, co jest niekorzystnym trendem, ponieważ spora ilość biomasy jest marnowana [1]. Możliwość wykorzystania osadów ściekowych na cele przyrodnicze jest niezwykle istotna, zwłaszcza, jeżeli zostanie wzięty pod uwagę fakt postępującego zubożenia gleby w materię organiczną. Ze względu na swoje bardzo dobre parametry osady ściekowe mogą zostać wykorzystane przyrodniczo oraz gospodarczo między innymi do produkcji nawozów, remediacji gruntów zdegradowanych, odtwarzania gruntów bezglebowych czy produkcji kompostu [3, 4]. Osady ściekowe posiadają także znaczną wartość glebotwórczą, często zawierają wiele cennych pierwiastków niezbędnych dla roślin. Przyrodnicze wykorzystanie osadów powinno być także podyktowane kwestią ekonomiczną, ponieważ jak podaje Miksch i Sikora [5] cena składowania osadów może dochodzić do 300 euro/Mg, zaś wykorzystanie na cele rolnicze lub remediacyjne pozwala na obniżenie tych kosztów do maksymalnie 200 euro/Mg. Komunalne osady ściekowe mogą być wykorzystywane z powodzeniem na glebach lekkich, w klasyfikacji gleb ornich zaliczanych do kompleksu od 4 do 7 [2].

Zastosowanie osadów ściekowych jest możliwe tylko wtedy, jeśli spełniają one wymagania pod kątem bakteriologicznym i parazytologicznym, a także jeżeli nie przekraczają dopuszczalnych zawartości metali ciężkich. Przed zastosowaniem osadów konieczne jest także wykonanie analiz gruntów, w celu wykluczenia występowania na wytypowanych terenach podwyższonych parametrów zanieczyszczeń metalicznych. Zgodnie z Ustawą z dnia 14 grudnia 2012 roku o odpadach, komunalne osady ściekowe nie mogą być stosowane między innymi w pasach gruntów o szerokości 50 metrów bezpośrednio przylegających do brzegów jezior i cieków, na obszarach szczególnie zagrożonych powodzią oraz czasowo podtapianych i bagiennych, na obszarach parków narodowych oraz rezerwatów, na terenach pośredniej strefy ochrony wód, na terenach czasowo zamrzniętych oraz pokrytych śniegiem, w odległości mniejszej niż 100 metrów od budynków mieszkalnych oraz od ujęć wody do spożycia, na gruntach o dużej przepuszczalności (jeżeli poziom wody gruntowej znajduje się na wysokości powyżej 1,5 metra), na obszarach ochronnych zbiorników wód śródlądowych oraz na gruntach rolnych o spadku przekraczającym 10% [8].

## 2. SFORMUŁOWANIE PROBLEMU BADAWCZEGO

Gmina Krotoszyn położona jest w południowej części województwa wielkopolskiego. W skład gminy wchodzi 29 sołectw, zaś jej powierzchnia szacowana jest na 256 km<sup>2</sup>. W zagospodarowaniu przestrzennym gminy dominują użytki rolne (63%), tereny zabudowane stanowią 28%, zaś lasy zaledwie 6% powierzchni. Miasto i gmina charakteryzują się płaską topografią. Oczyszczalnia ścieków w Krotoszynie produkuje rocznie około 880 Mg osadów ściekowych, które ze względu na swoje bardzo dobre

parametry mogą zostać rozdysponowane na cele przyrodnicze. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 13 lipca 2010 roku w sprawie komunalnych osadów ściekowych [7] określa maksymalne dawki osadów ściekowych, które mogą zostać użyte na cele rolnicze oraz przy remediacji gruntów. W świetle Rozporządzenia dawka osadów ściekowych przy rolniczym wykorzystaniu oraz przy remediacji gruntów na cele rolne nie może przekraczać 3 Mg s.m/ha/rok, zaś w remediacji na cele nierolne oraz przy dostosowywaniu gruntów do określonych potrzeb wynikających z planu gospodarki odpadami, planów zagospodarowania przestrzennego lub decyzji o warunkach zabudowy i zagospodarowania terenu, do uprawy roślin przeznaczonych do produkcji kompostu, do uprawy roślin nieprzeznaczonych do spożycia i produkcji pasz dawka osadów ściekowych nie może przekraczać 15 Mg s.m/ha/rok. Osady ściekowe mogą być także stosowane w dawkach skumulowanych raz na dwa lub raz na trzy lata. W przypadku stosowania dawek skumulowanych na cele rolne oraz remediacji na cele rolne dawki te wynoszą odpowiednio 6 Mg s.m/ha/2 lata oraz 9 Mg sm/ha/3 lata. Dawki skumulowane mogą być także stosowane przy wykorzystaniu na cele nierolne, wtedy ich wielkość wynosi odpowiednio 30 Mg s.m/ha/2 lata oraz 45 Mg s.m/ha/3 lata [7]. Z psychologicznego punktu widzenia stosowanie osadów ściekowych na cele rolnicze może wydawać się nieco kontrowersyjne, jednak jeżeli wszystkie wymogi są ściśle przestrzegane, nie ma niebezpieczeństwa skażenia żywności. Gdyby bariera społeczna była na tyle silna, że uniemożliwiałaby uprawę roślin na cele spożywcze, można rozważyć uprawę roślin przemysłowych lub energetycznych, takich, jak np. rzepak na olej techniczny czy topinambur. Osady ściekowe można także wykorzystywać do odtwarzania gruntów bezglebowych w pracach remediacyjnych [3], jednak na obszarze gminy Krotoszyn nie zostały zewidencjonowane takie obszary. Koncepcją rolniczego zagospodarowania osadów ściekowych pochodzących z komunalnej oczyszczalni ścieków objęto pięć działek rolniczych w miejscowości Benice, każda o wielkości do 50000 m<sup>2</sup>. Oprócz zbliżonej powierzchni każda z działek spełniała wymogi stawiane obszarom przewidzianym do wykorzystania osadów ściekowych: uwzględniono minimalną odległość od zabudowań, wynoszącą 100 metrów oraz odległość od cieków wodnych, brzegów jezior wynoszącą minimum 50 metrów. Grunty orne wytypowane do zastosowania osadów zaliczane są do gleb lekkich, wpisujące się w kompleksy żytne (od 4 do 7), zatem zastosowanie na nich osadów ściekowych mogłoby przynieść zadowalający efekt. Osady ściekowe wzbogaciłyby gleby lekkie w materię organiczną, co wpłynęłoby na poprawę parametrów gleby, z drugiej strony mniejsza ilość osadów uległaby składowaniu. Z upływem czasu coraz większa ilość osadów mogłaby być wykorzystywana na cele rolnicze, przez co koszty ich składowania uległyby zmniejszeniu.

## 3. WYNIKI

Na podstawie wyników badań osadów ściekowych otrzymanych z oczyszczalni ścieków komunalnych w Krotoszynie stwierdzono, że powstające tam osady spełniają wszelkie kryteria do zastosowania rolniczego oraz do zastosowania na cele remedialcyjne. Wyniki badania bakteriologicznego i parazytologicznego osadów ściekowych zostały przedstawione w tabeli nr 1, zaś badanie fizykochemiczne osadu przedstawiono w tabeli nr 2.

Tabela 1. Wyniki badania bakteriologicznego i parazytologicznego osadów ściekowych z oczyszczalni ścieków w Krotoszynie (29.07.2011 r.) [6]

Wskaźniki	Jednostka	Wynik
Bakterie z rodzaju <i>Salmonella</i>	szt/kg s.m.o	Nie wykryto
Jaja pasożytów jelitowych ( <i>Ascaris</i> , <i>Trichiuris</i> , <i>Toxocara</i> )	szt/kg s.m.o	Nie wykryto

Tabela 2. Wyniki badania osadów ściekowych z oczyszczalni ścieków w Krotoszynie pod względem fizykochemicznym (29.07.2011 r.) [6]

Wskaźniki	Wynik	Dopuszczalna wartość
Wapń [% s.m]	10,5	Nie określono
Magnez [% s.m]	0,49	Nie określono
Ołów [mg/kg s.m]	25,9	750
Kadm [mg/kg s.m]	<2,5	20
Cynk [mg/kg s.m]	698	2500
Nikiel [mg/kg s.m]	21,3	300
Miedź [mg/kg s.m]	78,4	1000
Azot (ogólny) Kjeldahla [% s.m]	3,59	Nie określono
Rtęć [mg/kg s.m]	0,75	16
Azot amonowy [% s.m]	0,12	Nie określono
Fosfor ogólny [% s.m]	0,24	Nie określono
Substancje organiczne [% s.m]	48,6	Nie określono

W tabeli 3 przedstawiono wyniki badań gruntów zakwalifikowanych do potencjalnego wykorzystania osadów ściekowych. Poniższe wyniki są reprezentatywne dla każdej z pięciu wytypowanych działek rolnych – są to wyniki uogólnione, ponieważ wartości odnotowane na każdej z działek były do siebie bardzo zbliżone.

W tabeli 4 przedstawiono proponowane dawki osadów ściekowych na pięciu wytypowanych działkach w perspektywie 10 lat. Dawki ustalono na podstawie Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 13 lipca 2010 roku w sprawie komunalnych osadów ściekowych [7].

Tabela 3. Wyniki badania gruntów przed stosowaniem osadów ściekowych z oczyszczalni ścieków komunalnych w Krotoszynie wykonane w dniu 08.12.2011 r. [6]

Parametr	Jednostka	Wyniki
Odczyn pH w H <sub>2</sub> O	pH	7,2
Fosfor przyswajalny P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	mg 100 g <sup>-1</sup> s.m. gruntu	19,6
Kadm	mg kg <sup>-1</sup> s.m.	0,31
Ołów	mg kg <sup>-1</sup> s.m.	17,4
Rtęć	mg kg <sup>-1</sup> s.m.	0,032
Cynk	mg kg <sup>-1</sup> s.m.	47,5
Miedź	mg kg <sup>-1</sup> s.m.	11,8
Chrom	mg kg <sup>-1</sup> s.m.	11,6
Nikiel	mg kg <sup>-1</sup> s.m.	10,2

Tabela 4. Proponowane dawki osadów ściekowych do zastosowania na wytypowanych działkach rolniczych w miejscowości Benice, gmina Krotoszyn

Lata	33/28	31/3	31/4	88/6	88/12
1	3 Mg	9 Mg	6 Mg	3 Mg	9 Mg
2	6 Mg			9 Mg	
3			9 Mg		
4	9 Mg	3 Mg			3 Mg
5		6 Mg		6 Mg	3 Mg
6			3 Mg		9 Mg
7	6 Mg	9 Mg	9 Mg	3 Mg	
8				3 Mg	
9	6 Mg			6 Mg	6 Mg
10		3 Mg	3 Mg		

#### 4. PODSUMOWANIE

Tereny wytypowane do zastosowania osadów ściekowych spełniają wszystkie wymogi, aby zastosować ten rodzaj wzbogacenia gleby. Na proponowanych obszarach nie występują podwyższone zawartości metali ciężkich, analizy gruntu wykazały, że zawartość pierwiastków metalicznych jest kilkukrotnie niższa od wartości dopuszczalnych. W pracy przedstawiono pięć wybranych obszarów z uwzględnieniem, że dystrybucja osadów ściekowych może zostać rozszerzona na inne tereny na obszarze gminy. Badania bakteriologiczne i parazytologiczne wykluczają obecność pasożytów jelitowych. Biorąc pod uwagę fakt, że na obszarze gminy dominują gleby lekkie, nawożenie osadami ściekowymi poprawiłoby właściwości chemiczne oraz sorpcyjne gleby, więcej cennych dla roślin pierwiastków zostałaaby związana w kompleksie sorpcyjnym. Osady ściekowe mogą być bardzo dobrym materiałem nawozowym, należy jednak pamiętać, że zawierają one stosunkowo mało potasu (od 0,1 do

0,8% s.m.), dlatego też konieczne jest wprowadzenie dodatkowego nawożenia tym pierwiastkiem [4].

*Praca współfinansowana w ramach badań statutowych S40-029.*

#### LITERATURA

- [1] BIENIŃ J. i in., *Kierunki zagospodarowania osadów w Polsce po roku 2013*, Inżynieria i Ochrona Środowiska, 2011, Vol. 14, 375–384.
- [2] DROZD J., LICZNAR M., LICZNAR S.E. WEBER J., *Gleboznawstwo z elementami mineralogii i petrografii*, Wydawnictwo Akademii Rolniczej we Wrocławiu, Wrocław 2002.
- [3] KARCZEWSKA A., *Ochrona gleb i rekultywacja terenów zdegradowanych*, Wydawnictwo Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu, Wrocław 2008.
- [4] KRZYWY E., *Przyrodnicze zagospodarowanie ścieków i osadów*, Wydawnictwo Akademii Rolniczej w Szczecinie, Szczecin 1999.
- [5] MIKSCH K., SIKORA J., *Biotechnologia ścieków*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2010.
- [6] RAPORT Nr 19/12/2011/ PGKiM ZWiK Krotoszyn, Laboratorium Analiz Elementarnych i Badań Środowiska, Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy w Bydgoszczy.
- [7] ROZPORZĄDZENIE MINISTRA ŚRODOWISKA z dnia 13 lipca 2010 roku w sprawie komunalnych osadów ściekowych [Dz. U. 2010 nr 137 poz. 924].
- [8] USTAWA z dnia 14 grudnia 2012 roku o odpadach [Dz.U. 2013 poz. 21].

#### USING THE SLUDGE AT THE AREA OF THE PARISH KROTOSZYN

The paper presents the conceptual project focusing on utilization of sewage sludge produced by wastewater treatment plant in the commune of Krotoszyn. The aim of this study was to propose use of sewage sludge for agricultural purposes. The treatment plant produces about 880 Mg d.m. of sludge per year. Several areas for possible application of sewage sludge were indicated (in the village Benice). The results of sewage sludge analysis show, that the sludge from treatment plant in the commune of Krotoszyn can be a very good material for agricultural purposes.

*mchy Pleurozium shreberi,  
porosty Hypogymnia physodes,  
metale ciężkie, współczynnik porównawczy*

Dominik JERZ<sup>1</sup>, Małgorzata RAJFUR, Andrzej KŁOS\*

## **BIOMONITORING WYBRANYCH OBSZARÓW LEŚNYCH**

Zbadano stężenia metali ciężkich: Mn, Ni, Cu, Zn, Cd i Pb zakumulowanych w porostach *Hypogymnia physodes* i w mchach *Pleurozium schreberi*, porastających kompleksy leśne Borów Dolnośląskich, Borów Niemodlińskich oraz Puszczy Knyszyńskiej. Stężenia metali oznaczano metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (AAS). Wyniki zinterpretowano za pomocą współczynników porównawczych (CF). Na ich podstawie wykazano, prawdopodobną depozycję Ni, Zn, Cd i Pb na obszarze Borów Dolnośląskich oraz Zn i Pb na terenie Puszczy Knyszyńskiej. Na podstawie współczynników CF nie wykazano depozycji badanych metali na obszarze Borów Niemodlińskich. Stężenia metali zakumulowanych w porostach i w mchach wskazują na względnie duże zanieczyszczenie Mn, Cd i Pb terenu Borów Dolnośląskich oraz Ni, Cu i Zn Borów Niemodlińskich. Najmniej zanieczyszczonym jest teren Puszczy Knyszyńskiej. Różnice w ocenie depozycji i poziomu zanieczyszczenia badanych obszarów mogą wynikać z wtórnego wzbogacania aerozolu atmosferycznego pyłami pochodzącymi z gleby.

### 1. WSTĘP

Obecnie do oceny jakości środowiska często wykorzystuje się organizmy żywe. Na ich podstawie można określić ilościowe i jakościowe zmiany zachodzące w środowisku. Zarówno organizmy zwierzęce jak i roślinne mogą być wykorzystywane do badania jakości matryc środowiskowych: powietrza, wód oraz gleby [17]. Najczęściej wykorzystywanymi organizmami do oceny zanieczyszczenia aerozolu atmosferycznego są mchy i porosty. W swoich organizmach akumulują duże ilości zanieczyszczeń, m. in. metali ciężkich. Ich analiza umożliwia ocenę zanieczyszczenia badanych obszarów, kierunków rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń oraz wyznaczenie źródeł ich pochodzenia. Mchy i porosty są również

---

\* Uniwersytet Opolski, Samodzielna Katedra Biotechnologii i Biologii Molekularnej, ul. kard. B. Kominka 6, 45-032 Opole, tel. 77 401 60 42, fax 77 401 60 51, dominik.jerz@gmail.com.

wykorzystywane do oceny zanieczyszczenia środowiska wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi [2] oraz radionuklidami [8].

Jednymi z pierwszych, którzy wykorzystali mchy do oceny zanieczyszczenia środowiska metalami ciężkimi byli Röchling i Tyler [15]. Obecnie mchy i porosty wykorzystywane są na szeroką skalę w biomonitoringu aktywnym i pasywnym ekosystemów leśnych, terenów rolniczych oraz terenów zurbanizowanych. Biomonitoring aktywny polega na ekspozycji, najczęściej na mocno zanieczyszczonych terenach przemysłowych lub miejskich, próbek pobranych z terenów niezanieczyszczonych. Po ściśle określonym czasie w eksponowanych próbkach oznaczane są przyrosty stężeń zanieczyszczeń. Biomonitoring pasywny polega na analizie składu chemicznego próbek pobranych do badań w miejscu ich wegetacji. Takie badania prowadzone są w wielu krajach europejskich [4] oraz w Polsce, m. in. na obszarze Borów Stobrawskich [7].

Celem badań przedstawionych w tym artykule była ocena zanieczyszczenia obszaru Borów Dolnośląskich, Borów Niemodlińskich oraz Puszczy Knyszyńskiej wybranymi metalami ciężkimi: Mn, Ni, Cu, Zn, Cd i Pb. Do badań wykorzystano porosty *Hypogymnia physodes* i mchy *Pleurozium schreberi* pobrane w ich naturalnym środowisku. Wyniki zinterpretowano poprzez wyznaczenie współczynników porównawczy *CF*, wskazujących na możliwą, bieżącą depozycję zanieczyszczeń [7].

## 2. CHARAKTERYSTYKA OBSZARU BADAŃ

Badania prowadzone były na terenie Borów Dolnośląskich, Borów Niemodlińskich oraz Puszczy Knyszyńskiej. Bory Dolnośląskie są jednym z największych kompleksów leśnych w Polsce, zajmują powierzchnię 172 tys. ha. Większość obszaru Borów Dolnośląskich to tereny równinne, mało zróżnicowane pod względem morfologicznym. W Borach Dolnośląskich dominującym gatunkiem jest sosna. W runie leśnym występuje borówka i wrzos natomiast, w podszyciu występuje żarnowiec oraz jałowiec. Bory Dolnośląskie są pod wpływem emisji niskiej ze źródeł lokalnych oraz emisji odległej, pochodzącej m. in. z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego oraz z kopalni węgla brunatnego i elektrowni znajdującej się na obszarze obniżenia Żytawsko-Zgorzeleckiego. Oprócz tego w południowej części Borów Dolnośląskich znajduje się duży węzeł kolejowy natomiast w północnej części Borów Dolnośląskich działają poligony wojskowe, które powstały już na przełomie XIX i XX w. [1].

Bory Niemodlińskie jest to kompleks leśny o powierzchni 5 tys. ha znajdujący się na terenie wysoczyzny polodowcowej poprzecinanej dolinami rzecznyymi Odry, Nysy Kłodzkiej i Ścinawy Niemodlińskiej. Drzewostan to głównie lasy gospodarcze z fragmentami lasów naturalnych. Gatunki dominujące to sosna oraz świerk.

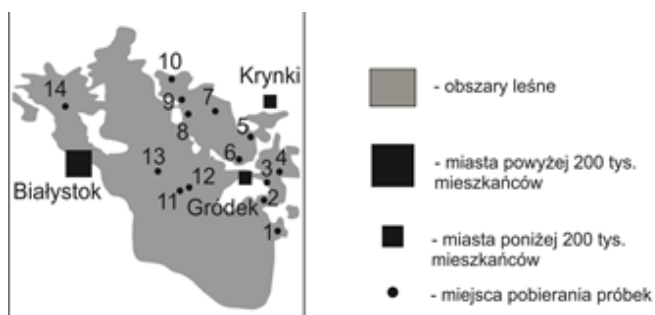
W sąsiedztwie Borów Niemodlińskich zlokalizowane są miasta: Opole oraz Nysa [14].

Puszcza Knyszyńska jest to kompleks leśny znajdujący się w północno-wschodniej części Polski, znajdujący się w granicach mezoregionu fizyko-geograficznego Wysoczyzny Białostockiej. Jest to teren nizinny. Dominującym typem gleb są gleby rdzawe oraz gleby bielcowe. W drzewostanie dominującymi rodzajami są bór mieszany świeży i las mieszany świeży. Na wschód od Puszczy Knyszyńskiej znajduje się miasto Białystok [18].

### 3. METODYKA BADAWCZA

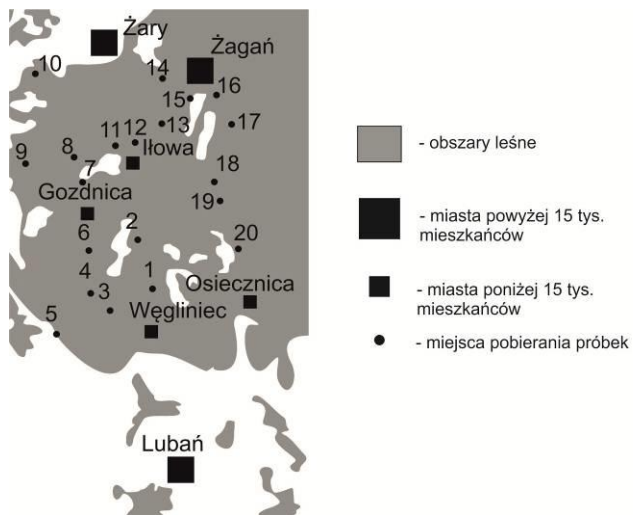
Próbki porostów *Hypogymnia physodes* oraz mchów *Pleurozium shreberi*, pobierane były z 20 miejsc na terenie Borów Dolnośląskich (rys. 1), 10 miejsc na terenie Borów Niemodlińskich (rys. 2) oraz 14 miejsc na terenie Puszczy Knyszyńskiej (rys. 3). Próbki zbierane na terenie Puszczy Knyszyńskiej pobierane były w ramach grantu: Ecosystem stress from the combined effects of Winter climate change and air pollution – how do the impacts differ between biomes, WICLAP, POL-NOR/198571/83/2013.

W każdym miejscu porosty pobierane były z jednego drzewa, z gałęzi świerka lub modrzewia, na wysokości od 1,5 do 2,0 m (6 próbek zintegrowanych), natomiast mchy pobierane były z gruntu w 6 miejscach wokół drzewa, z którego pobierano porosty. Po oczyszczeniu z zanieczyszczeń mechanicznych próbki porostów i mchów mineralizowano w mineralizatorze mikrofalowym Speedwave Four firmy Berghof. Mineralizacji poddawano zhomogenizowane 0,4 g próbki. Metale ciężkie: Mn, Ni, Cu, Zn, Cd i Pb oznaczano metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej w aparacie iCE 3500 firmy Thermo Scientific.

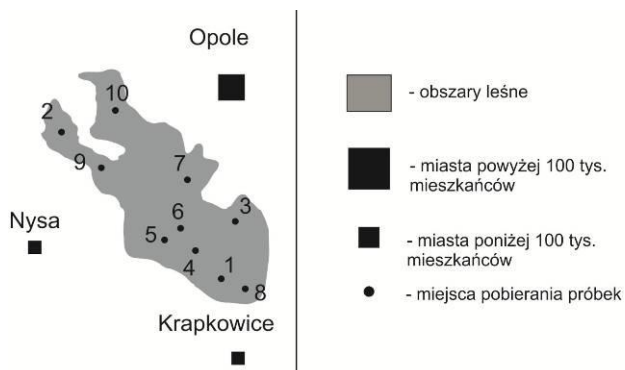


Rys. 1. Miejsca pobierania próbek na terenie Puszczy Knyszyńskiej





Rys. 2. Miejsca pobierania próbek na terenie Borów Dolnośląskich



Rys. 3. Miejsca pobierania próbek na terenie Borów Niemodlińskich

### 3.1. ZAPEWNIENIE I KONTROLA JAKOŚCI

W tabeli 1 przedstawiono granice wykrywalności (*IDL*) oraz granice oznaczalności (*IQL*) charakteryzujące aparat iCE 3500 firmy Thermo Scientific. Do kalibracji aparatu wykorzystano wzorce firmy Analytika Ltd. (CZ) [19].

Tabela 1. Granice wykrywalności (*IDL*) i granice oznaczalności (*IQL*) charakteryzujące aparat iCE 3500 [mg/dm<sup>3</sup>]

Symbol pierwiastka	Granica wykrywalności ( <i>IDL</i> ) [mg/dm <sup>3</sup> ]	Granica oznaczalności ( <i>IQL</i> ) [mg/dm <sup>3</sup> ]
Mn	0,0016	0,020
Ni	0,0043	0,050
Cu	0,0045	0,033
Zn	0,0033	0,010
Cd	0,0028	0,013
Pb	0,0130	0,070

W tabeli 2 przedstawiono stężenia metali ciężkich oznaczonych w materiale referencyjnym BCR-482 *lichen* wyprodukowanym przez Institute for Reference Materials and Measurements (BE).

Tabela 2. Porównanie certyfikowanych i zmierzonych wartości stężeń analitów w materiale referencyjnym BCR-482 *lichen*

Metal	BCR-482 <i>lichen</i>		AAS		<i>Dev.</i> **
	Stężenie	± Niepewność	Średnia	± <i>SD</i> *	
	[mg/kg s.m.]				[%]
Mn	33,0	0,5	31,7	0,68	-3,9
Ni	2,47	0,07	2,16	0,32	-13
Cu	7,03	0,19	6,63	0,17	-5,7
Zn	100,6	2,2	95,1	2,3	-5,5
Cd	0,56	0,02	0,53	0,03	-5,3
Pb	40,9	1,4	38,2	1,0	-6,6

\* - odchylenie standardowe

\*\* - względna różnica pomiędzy stężeniem zmierzonym i certyfikowanym  
 $100\% \cdot (c_z - c_c) / c_c$

#### 4. WYNIKI BADAŃ I ICH INTERPRETACJA

W tabelach 3–5 zebrano wyniki oznaczeń metali ciężkich (mediana, minimum i maksimum, średnia oraz odchylenie standardowe od wartości średniej) w próbkach porostów i mchów pobranych na badanych obszarach.

Na obszarze Borów Dolnośląskich wyznaczone wartości mediany dla stężeń manganu i ołowiu są większe w próbkach mchów niż w próbkach porostów oraz porównywalne dla stężeń niklu, miedzi i kadmu. Tylko w przypadku cynku wartości mediany są większe w próbkach porostów w porównaniu z mchami. Mediany stężeń wszystkich badanych metali w próbkach pobranych na obszarze Borów Niemodlińskich były większe w mchach, szczególnie w przypadku Cu, Zn i Pb. Na obszarze

Puszczy Knyszyńskiej w przypadku cynku wartości mediany są większe w próbkach porostów, w przypadku pozostałych pierwiastków wartości mediany w próbkach porostów i mchów są porównywalne.

Tabela 3. Wartości mediany, wartości minimalne i maksymalne, średnia oraz odchylenie standardowe od wartości średniej (SD) oznaczanych metali w próbkach pobranych na terenie Borów Dolnośląskich [mg/g]

Metal	Matryca	Mediana	Średnia (min-max)	SD
Mn	porosty	5,7	6,1 (0,7–15,6)	3,8
	mchy	7,2	7,5 (2,7–15,5)	4,0
Ni	porosty	0,56	0,61 (0,23–1,07)	0,22
	mchy	0,48	0,48 (0,06–0,96)	0,26
Cu	porosty	0,36	0,37 (0,20–0,63)	0,11
	mchy	0,329	0,338 (0,207–0,539)	0,079
Zn	porosty	1,56	1,65 (0,99–2,94)	0,45
	mchy	0,86	0,86 (0,64–1,23)	0,14
Cd	porosty	< 0,030	0,042 (< 0,030–0,101)	> 0,019
	mchy	< 0,030	0,040 (< 0,030–0,080)	> 0,016
Pb	porosty	< 0,10	0,51 (< 0,10–2,10)	> 0,67
	mchy	0,72	0,74 (< 0,10–1,90)	> 0,55

Tabela 4. Wartości mediany, wartości minimalne i maksymalne, średnia oraz odchylenie standardowe od wartości średniej (SD) oznaczanych metali w próbkach pobranych na terenie Borów Niemodlińskich [mg/g]

Metal	Matryca	Mediana	Średnia (min-max)	SD
Mn	porosty	3,8	3,7 (1,4–6,1)	1,5
	mchy	4,5	4,4 (2,5–6,3)	1,2
Ni	porosty	1,81	1,82 (0,73–2,91)	0,73
	mchy	1,95	2,08 (1,37–3,01)	0,49
Cu	porosty	2,7	2,6 (0,8–3,8)	1,0
	mchy	3,7	3,8 (2,3–5,9)	1,2
Zn	porosty	1,9	2,1 (0,5–3,9)	1,2
	mchy	3,22	3,23 (1,94–4,87)	0,98
Cd	porosty	0,026	0,027 (0,013–0,048)	0,010
	mchy	0,028	0,029 (0,015–0,051)	0,012
Pb	porosty	0,032	0,032 (0,013–0,049)	0,012
	mchy	0,047	0,044 (0,024–0,059)	0,012

Wskaźniki zebrane w tabelach 3–5 wskazują, że poziom akumulacji manganu kadmu i ołowiu w badanych próbkach roślinie w szeregu Puszcza Knyszyńska < Bory Niemodlińskie < Bory Dolnośląskie, natomiast w przypadku niklu, miedzi i cynku poziom akumulacji roślinie zgodnie z szeregiem: Puszcza Knyszyńska < Bory Dolnośląskie < Bory Niemodlińskie.

Tabela 5. Wartości mediany, wartości minimalne i maksymalne, średnia oraz odchylenie standardowe od wartości średniej (SD) oznaczanych metali w próbkach pobranych na terenie Puszczy Knyszyńskiej [mg/g]

Metal	Matryca	Mediana	Średnia (min-max)	SD
Mn	porosty	0,45	0,45 (0,24–0,86)	0,16
	mchy	0,45	0,480 (0,17–0,81)	0,14
Ni	porosty	< 0,031	< 0,031	-
	mchy	< 0,031	< 0,031	-
Cu	porosty	0,00565	0,00540 (0,00444–0,00691)	0,00065
	mchy	0,00590	0,00593 (0,00539–0,00750)	0,00058
Zn	porosty	0,073	0,085 (0,058–0,138)	0,027
	mchy	0,0356	0,0363 (0,0288–0,0494)	0,0053
Cd	porosty	< 0,0008	< 0,0008	-
	mchy	< 0,0008	< 0,0008	-
Pb	porosty	0,0074	< 0,0088	> 0,0053
	mchy	0,0063	< 0,0089	> 0,0063

Tabela 6. Współczynniki CF wyznaczone dla badanych metali na obszarze Borów Dolnośląskich

Numer próbki	Mn	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
1	-0,32	0,64	0,19	0,67	> 0,69	< -1,20
2	0,20	0,68	-0,29	0,87	> 0,32	< -1,50
3	0,26	0,97	0,39	0,63	> 0,70	0,00
4	-0,27	1,36	-0,15	0,62	> 0,69	-1,25
5	-0,15	-0,26	-0,38	0,65	0,00	< -1,80
6	0,27	-0,62	-0,17	0,45	< -0,62	< -1,52
7	-0,15	0,50	-0,03	0,45	< -0,91	< -1,75
8	-0,24	0,11	0,35	0,50	> 0,46	< -1,72
9	0,17	0,62	0,54	0,56	-	< -0,48
10	0,03	0,28	-0,01	0,33	-	< -1,36
11	0,05	-0,03	0,09	0,99	-	0,22
12	0,02	-0,13	0,27	0,93	-	0,00
13	-0,66	-0,53	-0,39	0,21	-	-0,86
14	-1,54	0,23	0,24	0,12	0,28	< -0,83
15	0,22	0,17	0,13	0,56	< -0,59	> 1,82
16	-1,18	0,04	0,07	0,40	< -0,56	0,73
17	-0,29	-0,29	0,56	0,54	> 0,10	> 1,78
18	-0,34	0,49	0,02	0,91	-0,34	-0,85
19	0,08	1,66	0,25	1,07	-	-0,56
20	-0,75	0,79	0,40	0,68	0,44	0,52

W celu oceny bieżącej depozycji metali ciężkich na badanych terenach wyznaczono współczynnik porównawczy (*Comparison Factor – CF*):

$$CF = \frac{2 \cdot (c_{i(p)} - c_{i(m)})}{c_{i(p)} + c_{i(m)}} \quad (1)$$

gdzie:  $c_{i(p)}$  – stężenie  $i$ -tego analitu w porostach,  $c_{i(m)}$  – stężenie  $i$ -tego analitu w mchach. Wartość współczynnika  $CF > 0,62$  może wskazywać na bieżącą depozycję  $i$ -tego analitu [2].

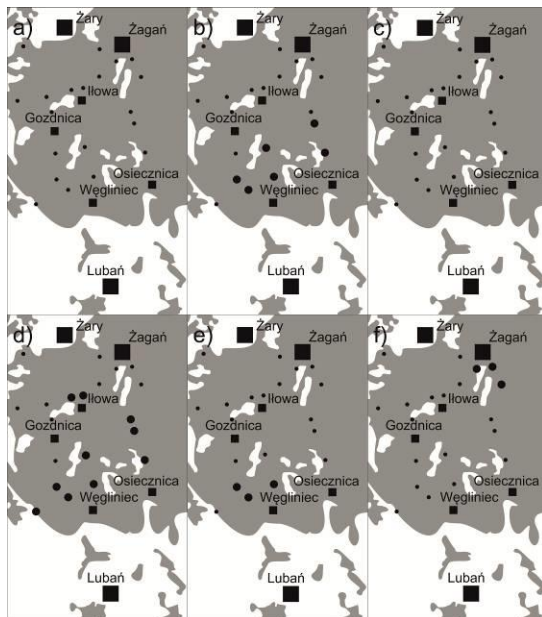
W tabelach 6–8 zebrano obliczone wartości współczynników  $CF$  dla metali oznaczonych w próbkach mchów i porostów pobranych do badań na obszarze Borów Dolnośląskich, Borów Niemodlińskich i Puszczy Knyszyńskiej.

Tabela 7. Współczynniki  $CF$  wyznaczone dla badanych metali na obszarze Borów Niemodlińskich

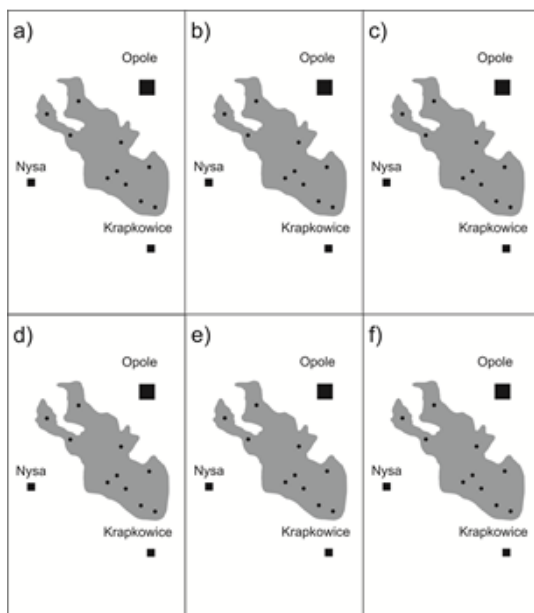
Numer próbki	Mn	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
1	-0,26	0,54	-0,07	-0,41	0,10	-0,08
2	-0,69	-0,80	-0,16	-0,62	-0,23	-0,87
3	-0,54	-0,16	-0,70	-0,17	-0,30	-0,10
4	0,35	-0,88	-1,00	-1,18	0,26	-1,19
5	0,23	0,17	0,36	0,43	-0,36	0,26
6	-0,29	-0,05	-0,84	-1,16	0,06	0,30
7	0,10	0,09	-0,73	-1,33	0,49	-0,60
8	0,14	-0,70	-0,25	0,39	0,19	0,24
9	-0,25	0,11	-0,95	-0,24	-0,66	-0,80
10	-0,82	-0,17	0,27	-0,77	-0,23	-0,43

Tabela 8. Współczynniki  $CF$  wyznaczone dla badanych metali na obszarze Puszczy Knyszyńskiej

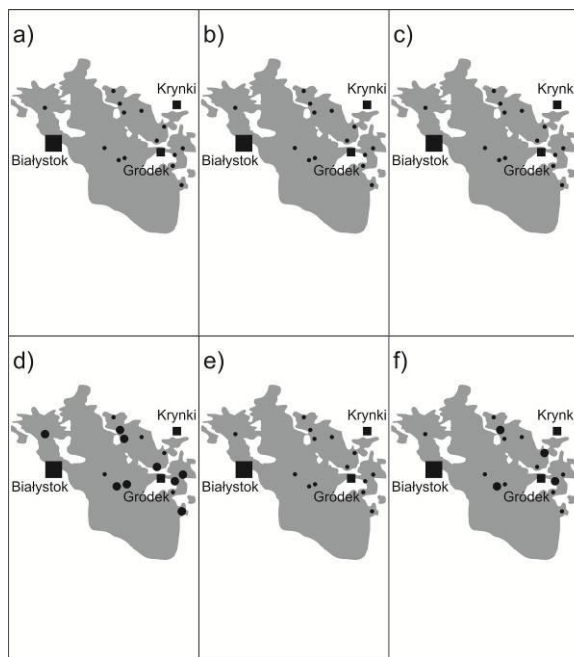
Numer próbki	Mn	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
1	-0,11	-	0,05	0,64	-	0,22
2	0,03	-	-0,09	0,54	-	-0,20
3	0,20	-	0,07	0,87	-	0,77
4	-0,46	-	0,12	0,78	-	-0,34
5	-0,47	-	-0,20	0,34	-	> 0,89
6	-0,29	-	0,10	0,65	-	< -0,44
7	-0,66	-	-0,39	0,48	-	-
8	0,10	-	-0,20	0,83	-	> 0,08
9	-0,08	-	0,03	1,27	-	> 0,82
10	-0,12	-	-0,18	0,50	-	0,32
11	0,23	-	-0,35	1,08	-	1,02
12	0,40	-	-0,20	0,98	-	> 0,32
13	0,45	-	0,05	0,60	-	-1,35
14	0,14	-	-0,15	1,13	-	< -1,33



Rys. 4. Obszary prawdopodobnej depozycji: a) Mn, b) Ni, c) Cu, d) Zn, e) Cd i f) Pb na terenie Borów Dolnośląskich wyznaczone na podstawie współczynników  $CF > 0,62$



Rys. 5. Obszary prawdopodobnej depozycji: a) Mn, b) Ni, c) Cu, d) Zn, e) Cd i f) Pb na terenie Borów Niemodlińskich wyznaczone na podstawie współczynników  $CF > 0,62$



Rys. 6. Obszary prawdopodobnej depozycji: a) Mn, b) Ni, c) Cu, d) Zn, e) Cd i f) Pb na terenie Puszczy Knyszyńskiej wyznaczone na podstawie współczynników  $CF > 0,62$

Na mapach na rys. 4–6 zaznaczono miejsca, dla których obliczone wartości współczynników  $CF$  były większe od 0,62.

Wartości współczynników  $CF$  wskazują, że na południe od miejscowości Żagań występują miejsca prawdopodobnej depozycji ołowiu, co może mieć m. in. związek ze zlokalizowanymi tam poligonami wojskowymi. W przypadku Ni, Zn i Cd wartości  $CF > 0,62$  odnotowano na obszarze położonym na północ od miejscowości Węgliniec, gdzie znajduje się duży węzeł kolejowy i stacja przeładunkowa.

Wartości współczynników  $CF$  wyznaczonych dla obszaru Borów Niemodlińskich nie wykazują depozycji badanych metali na tym obszarze. Duże stężenia niklu, miedzi i cynku w próbkach mchów i porostów mogą być wynikiem wtórnego zanieczyszczenia aerozolu atmosferycznego pyłami pochodzącymi z gleby na skutek transportu eolicznego.

Na terenie Puszczy Knyszyńskiej wartości współczynników  $CF > 0,62$  odnotowano dla Zn i Pb. Prawdopodobnym źródłem emisji tych metali jest miasto Białystok. Pomimo to na obszarze Puszczy Knyszyńskiej odnotowano najmniejsze stężenia badanych metali zakumulowanych w mchach i w porostach.

## 5. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Metody biomonitoringowe skutecznie konkurują z tradycyjnymi technikami oceny zanieczyszczenia środowiska. W porównaniu z klasycznym monitoringiem zanieczyszczenia powietrza, jest to prosty i tani sposób oceny źródeł zanieczyszczeń oraz kierunków ich rozprzestrzeniania.

Przeprowadzone badania wskazują, że potencjalnymi głównymi źródłami zanieczyszczeń na obszarze Borów Dolnośląskich jest miasto Węgliniec, a na obszarze Puszczy Knyszyńskiej położony na jej obrzeżach Białystok. Nie wykazano pierwotnej depozycji na obszarze Borów Niemodlińskich.

*Udział w projekcie systemowym: „Stypendia doktoranckie - inwestycja w kadre naukową województwa opolskiego” realizowanego w ramach Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki.*

## LITERATURA

- [1] BORUSIEWICZ B., *Plan urządzenia lasu dla Nadleśnictwa Żagań na okres od 1 stycznia 2011 r. do 31 grudnia 2020 r.*, Taxus SI, Warszawa 2011.
- [2] CIESIELCZUK T., OLSZOWSKI T., PROKOP M. I KŁOS A., *Application of mosses to identification of emission sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)*, Ecological Chemistry and Engineering, 2012, Vol. 19, No. 4, 585–595.
- [3] CZARNOTA P., *Porosty jako indykatory zanieczyszczenia środowiska - Przegląd metod lichenoidykacyjnych*, Przegląd Przyrodniczy, 1998, Vol. 9, No. 1/2, 55–72.
- [4] HARMENS H., NORRIS D.A., STEINNES E., KUBIN E., PIISPANEN J., ALBER R., ALEKSIAYENAK Y., BLUM O., COŞKUN M., DAM M., DE TEMMERMAN L., FERNÁNDEZ J.A., FROLOVA M., FRONTASYEVA M., GONZÁLEZ-MIQUEO L., GRODZIŃSKA K., JERAN Z., KORZEKWA S., KRMAR M., KVIETKUS K., LEBLOND S., LIIV S., MAGNÚSSON S.H., MAŃKOVSKÁ B., PESCH R., RÜHLING Å., SANTAMARIA J.M., SCHRÖDER W., SPIRIC Z., SUCHARA I., THÖNI L., URUMOV V., YURUKOVA L., ZECHMEISTER H.G., *Mosses as biomonitors of atmospheric heavy metal deposition: Spatial patterns and temporal trends in Europe*, Environmental Pollution, 2010, Vol. 158, 3144–3156.
- [5] KŁOS A., *Porosty w biomonitoring środowiska*. Wydawnictwo Uniwersytetu Opolskiego, Opole 2009.
- [6] KŁOS A., RAJFUR M., ŠRÁMEK I., WACŁAWEK M., *Mercury concentration in lichen, moss and soil samples collected on the forest areas of Praded and Glacensis Euroregions (Poland and Czech Republic)*, Environmental Monitoring Assess, 2012, Vol. 184, No. 11, 6765–74.
- [7] KŁOS A., RAJFUR M., ŠRÁMEK I., WACŁAWEK M., *Use of lichen and moss in assessment of forest contamination with heavy metals in Praded and Glacensis Euroregions (Poland and Czech Republic)*, Water, Air, and Soil Pollution, 2011, Vol. 222, No. 1-4, 367-376.
- [8] KŁOS A., RAJFUR M., WACŁAWEK M. I WACŁAWEK W., *<sup>137</sup>Cs transfer from local particulate matter to lichens and mosses*, Nukleonika, 2009, Vol. 54, No. 4, 297–303.
- [9] KŁOS A., RAJFUR M., WACŁAWEK M., WACŁAWEK W., *Biomonitoring Borów Stobrawskich*, Chemia, Dydaktyka, Ekologia, Metrologia, 2008, Vol. 13, No. 1–2, 95–99.



- [10] KURZAWA J., BRYK B., *Program ochrony środowiska i plan gospodarki odpadami dla gminy i miasta Węglińiec na lata 2005–2008 z perspektywą na lata 2009-2012*, BBF Sp. z o.o., Poznań 2005.
- [11] MALZAHN E., *Biomonitoring środowiska leśnego Puszczy Białowieskiej. Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych*, 2009, Vol. 40, 439–447.
- [12] MIKOŁAJCZYK A., OSTRYCHARZ D., ŻYNIWICZ Ś., *Ocena poziomów substancji w powietrzu oraz wyniki klasyfikacji stref województwa dolnośląskiego za 2010 rok*, Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska we Wrocławiu, Wrocław 2011.
- [13] PAWLACZYK P., JERMACZEK A., STAWARCZYK T., *Natura 2000. Standardowy formularz danych dla obszarów specjalnej ochrony, dla obszarów spełniających kryteria obszarów o znaczeniu wspólnotowym i dla specjalnych obszarów ochrony*. 2008.
- [14] PODGÓRSKA B., GÓRNIAK J., SYNOWIEC P., JANOWSKA M., STELMACH M., ORZECZOWSKI M., *Aktualizacja programu ochrony środowiska dla miasta i gminy Niemodlin na lata 2009-2012 z perspektywą na lata 2013–2016*, Albeko, Opole 2009.
- [15] RAJFUR M., KŁOS A., GAWLIK D., HYŚPLEROVA L., WACŁAWEK M., *Akumulacja metali ciężkich w mchach *Pleurozium schreberi* eksponowanych w pobliżu toru wyścigów samochodowych w Kamieniu Śląskim*, Proceedings of ECOpole, 2010, Vol. 4, No. 2, 477–482.
- [16] SZCZEPANIAK K. I BIZIUK M., *Aspects of biomonitoring studies using mosses and lichens as indicators of metal pollution*, Environmental Research, 2003, Vol. 93, 221–230.
- [17] TRACZEWSKA T., *Biologiczne metody oceny skażenia środowiska*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2011.
- [18] ZIEMBLICKI R., *Program gospodarczo-ochronny leśnego kompleksu promocyjnego Puszcza Knyszyńska*, Regionalna Dyrekcja Lasów Państwowych w Białymstoku, Białystok 2013.
- [19] *Instrukcja obsługi aparatu AAS iCE 3000 firmy Thermo Scientific*, Spectro-Lab, Warszawa 2013.

#### BIOMONITORING OF SELECTED FOREST AREAS

Heavy metal Mn, Ni, Cu, Zn, Cd and Pb concentrations were determined in lichens (*Hypogymnia physodes*) and mosses (*Pleurozium schreiberi*) samples, growing in the areas of Dolnoslaskie Forest, Niemodlinskie Forests, Knyszynska Forest. Concentrations of the metals were determined with Atomic Absorption Spectrometry (AAS). The results were interpreted using the calculated comparison factor (CF). On the CF basis possible deposition of Ni, Zn, Cd and Pb in the area of the Dolnoslaskie Forest and Zn and Pb in the area of the Knyszynska Forest has been shown. The CF factors shown that deposition of analyzed metals in the Niemodlinskie Forest does not occur. Concentration of metal accumulated in lichens and mosses show a relatively high contamination with Mn, Cd, Pb in the area of Dolnoslaskie Forest and Ni, Cu, Zn in the area of Niemodlińskie Forest. The differences in assessment of the pollution and deposition levels in the areas studied may result from secondary enrichment of atmospheric aerosol with dust coming from the soil.

*denitryfikacja autotroficzna, wodór,  
węgiel nieorganiczny, biomasa zawieszona,  
NPL bakterii denitryfikacyjnych*

Izabella KŁODOWSKA, Joanna RODZIEWICZ, Anna HAJDUK,  
Andrzej BRUDNIAK\*

## **WPLYW ŹRÓDŁA WĘGLA NIEORGANICZNEGO NA EFEKTYWNOŚĆ USUWANIA AZOTU AZOTANOWEGO (V) W PROCESIE HYDROGENOTROFICZNEJ DENITRYFIKACJI**

W pracy przedstawiono wpływ stosunku C/N węgla nieorganicznego ( $\text{KHCO}_3$ ), na efektywność hydrogenotroficznej denitryfikacji, stężenie biomasy zawieszonyj oraz na liczebność bakterii denitryfikacyjnych (NPL) w unieruchomionej biomacie. Badania prowadzono w warunkach anaerobowych, przy gęstości prądu elektrycznego  $53 \text{ mA} \cdot \text{m}^{-2}$  i stosunku C/N = 0,75; 1,0 i 1,5. Przeprowadzone badania pokazały, iż wzrost dawki wodorowęglanu potasu ( $\text{KHCO}_3$ ), istotnie wpłynął na zmniejszenie stężenia azotu azotanowego (V). Najniższe jego stężenie zanotowano przy C/N równym 1,5–23,60 ( $\pm 2,95$ )  $\text{mg N}_{\text{NO}_3} \cdot \text{L}^{-1}$ . Koncentracja azotu azotanowego (III) stanowiła 0,38 ( $\pm 0,10$ )  $\text{mg N}_{\text{NO}_2} \cdot \text{L}^{-1}$ , a azotu amonowego – 0,54 ( $\pm 0,63$ )  $\text{mg N}_{\text{NH}_4} \cdot \text{L}^{-1}$ . Zwiększanie dawki węgla nieorganicznego, nie wpłynęło na wzrost biomasy w formie zawieszonyj i wzrost liczebności bakterii denitryfikacyjnych w błonie biologicznej.

### **1. WPROWADZENIE**

Wysoka koncentracja azotu azotanowego (V) w wodach powierzchniowych wpływa niekorzystnie na ich funkcjonowanie. W głównej mierze sprzyja eutrofizacji ekosystemów wodnych. Stosowanie nawozów azotowych w rolnictwie oraz nielegalne zrzuty ścieków komunalnych i przemysłowych, powodują nieustany wzrost stężenia azotu azotanowego (V) w wodach podziemnych [1]. Związek ten nie jest szkodliwy, ale jest prekursorem azotu azotanowego (III). Reagując z hemoglobina w krwi,

---

\* Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, ul. Oczapowskiego 2, 10-719 Olsztyn, izabella.klodowska@uwm.edu.pl.

wywołuje methemoglobinemię hamującą transport tlenu w komórkach oraz przechodząc w nitrozo-aminy sprzyja nadciśnieniu [2, 3].

Konieczne staje się poszukiwanie wciąż nowych rozwiązań technologicznych pozwalających na wysoko efektywne ich usuwanie. W ostatnich latach uwagę badaczy zwróciła możliwość połączenia procesów biologicznych z fizyko-chemicznymi w warunkach oddziaływania prądu elektrycznego [6, 7, 11, 12, 13]. Wykorzystanie wodoru przez mikroorganizmy denitryfikacyjne do redukcji azotu azotanowego (V) okazało się korzystne ze względu na niski koszt źródła elektronów, nieszkodliwość, niską rozpuszczalność w wodzie ( $1,6 \text{ mg} \cdot \text{L} \cdot \text{bar}^{-1}$  w  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) oraz brak konieczności usuwania jego nadmiaru i produktów ubocznych [10]. Proces denitryfikacji hydrogenotroficznej w porównaniu z denitryfikacją heterotroficzną wspomaganą dodatkowym źródłem węgla (np. kwas octowy, etanol lub metanol), charakteryzuje się 50% mniejszą produkcją biomasy i nie wymaga wtórnego oczyszczania w celu usunięcia nadmiaru substratu [9].

Denitryfikację autotroficzną z wodorowym donorem elektronów można wspomagać dodatkowym substratem w postaci węglanów czy wodorowęglanów, stanowiącym źródło węgla nieorganicznego dla mikroorganizmów. Dysocjacja wodorowęglanu potasu i następnie hydroliza jonów wodorowęglanowych, zwiększa przewodnictwo ścieków i zmniejsza zużycie prądu elektrycznego w procesie hydrogenotroficznej denitryfikacji [5].

We wcześniejszych badaniach, proces hydrogenotroficznej denitryfikacji wspomagano dwutlenkiem węgla wydzielanym w procesie utleniania anody węglowej oraz z dodatkiem wodorowęglanu potasu ( $\text{KHCO}_3$ ). Uzyskano sprawność usuwania azotu azotanowego (V) na poziomie  $83,97 \pm 1,7\%$  (średnie stężenie w odpływie  $8,05 \pm 0,8 \text{ mg NNO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ ), przy gęstości prądu elektrycznego  $79 \text{ mA} \cdot \text{m}^{-2}$  i C/N równym  $0,75$  [5].

W niniejszych badaniach, autorzy zbadali w jakim stopniu dawka wodorowęglanu potasu ( $\text{KHCO}_3$ ) wpłynie na stężenie mineralnych i utlenionych form azotu, w ściekach oczyszczonych w procesie hydrogenotroficznej denitryfikacji. Określono także wpływ źródła węgla nieorganicznego na liczebność bakterii denitryfikacyjnych (NPL) w błonie biologicznej i stężenie biomasy zawieszanej.

## 2. METODYKA BADAŃ

Badania przeprowadzono na ściekach syntetycznych charakteryzujących się niskim stężeniem związków organicznych i wysoką koncentracją utlenionych form azotu. W celu ich przygotowania w  $2,0 \text{ L}$  wody wodociągowej rozpuszczono: bulion wzbogacony ( $0,08 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $\text{NaNO}_3$  ( $30,36 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $\text{KCl}$  ( $21,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ( $307,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) i  $\text{CaCl}_2$  ( $21,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

Średnie wartości wskaźników fizyko-chemicznych ścieków surowych były następujące:

- \* stężenie azotu azotanowego (V) – 49,65 ( $\pm$  1,87) [mgN<sub>NO<sub>3</sub></sub>·L<sup>-1</sup>],
- \* stężenie związków organicznych (ChZT<sub>Cr</sub>) – 69,04 ( $\pm$  1,45) [mgO<sub>2</sub>·L<sup>-1</sup>],
- \* stężenie ogólnego węgla organicznego (TOC) dla C/N (0,75; 1,0; 1,5) – 24,83 ( $\pm$  0,67), 28,14 ( $\pm$  0,84), 32,78 ( $\pm$  0,34) [mgC·L<sup>-1</sup>],
- \* stężenie węgla nieorganicznego (IC) dla C/N (0,75; 1,0; 1,5) – 70,73 ( $\pm$  0,64), 78,71 ( $\pm$  0,83), 85,87 ( $\pm$  0,50) [mgC·L<sup>-1</sup>],
- \* odczyn – 7,5 [-],
- \* potencjał redox – 185,80 [mV],
- \* przewodnictwo elektrolityczne – 1,90 [mS·cm<sup>-1</sup>].

## 2.1. UKŁAD BADAWCZY

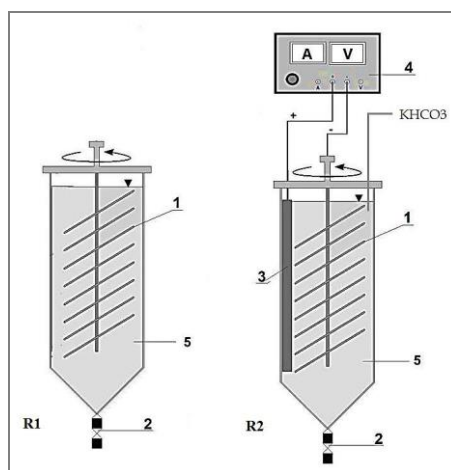
Eksperyment prowadzono równolegle w 2 wsadowych cylindrycznie pionowych bioreaktorach (SBBR) o objętości 3,0 L każdy, w warunkach anaerobowych (rys. 1). W każdym reaktorze znajdował się pakiet 12 katod (tarcz) z unieruchomioną błoną biologiczną wykonanych ze stali nierdzewnej o średnicy 0,10 m każda i powierzchni sumarycznej 0,19 m<sup>2</sup>. Tarcze zamocowane współosiowo na pionowym wale obracały się z prędkością 10 obr./min, a ich zanurzenie wynosiło 100%. Reaktor 1 (R1) stanowił układ kontrolny bez oddziaływania prądu elektrycznego. Natomiast reaktor 2 (R2) pracował w warunkach przepływu prądu elektrycznego. Zamontowano w nim anodę ze stali aluminiowej o powierzchni całkowitej 0,033 m<sup>2</sup>. Do reaktora 2 (R2) dozowano wodorowęglan potasu (KHCO<sub>3</sub>) przy stosunku C/N = 0,75; 1,0; 1,5. Katoda i anoda były podłączone do zasilacza laboratoryjnego w celu utrzymania wymaganego natężenia prądu elektrycznego, tj. 10 mA, 3,0 V (gęstość prądu elektrycznego – 53 mA·m<sup>-2</sup>). Przed rozpoczęciem właściwych badań, reaktory wpracowywano do momentu uzyskania odpowiedniej struktury błony biologicznej i stabilnego stężenia azotu azotanowego (V) w odpływie (3 miesiące). Próby do analiz pobierano raz na dobę (1,0 L). Po czym reaktory opróżniano (1,0 L) i napełniano ściekami (2,0 L).

## 2.2. METODY ANALITYCZNE

W ściekach surowych i oczyszczonych wykonywano następujące analizy fizyko-chemiczne:

- \* stężenie azotu azotanowego (V) metodą kolorymetryczną [ISO 7890-3:1988],
- \* stężenie azotu azotanowego (III) metodą kolorymetryczną [ISO 6777:1984],
- \* stężenie azotu amonowego metodą kolorymetryczną [PN – 73/C-04576/01],

- \* ogólny węgiel organiczny, węgiel nieorganiczny za pomocą analizatora firmy Hach IL 550 TOC-TN,
- \* stężenie biomasy w formie zawieszonej metodą wagową, sucha masa [PN-EN 12880:2004], sucha masa mineralna i organiczna [PN-EN 12879:2004],
- \* odczyn miernikiem pH HI 123 Hanna Instruments,
- \* potencjał redox miernikiem pH 211 Hanna Instruments,
- \* przewodnictwo elektrolityczne konduktometrem HI 99301.



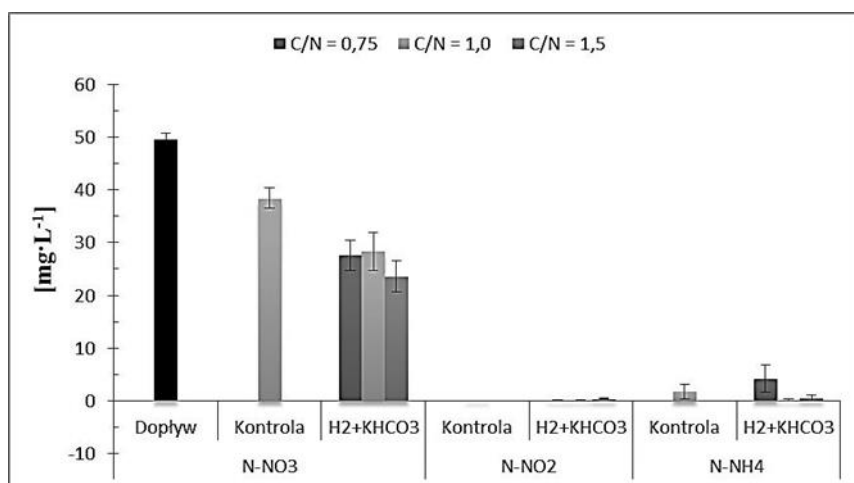
Rys. 1. Schemat stanowiska badawczego: (1) katoda – tarcze z unieruchomioną błoną biologiczną, (2) spust, (3) anoda (aluminium), (4) źródło prądu elektrycznego, (5) reaktor: R1 – reaktor kontrolny 1, R2 – reaktor 2 ( $H_2 + KHCO_3$ )

### 3. WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

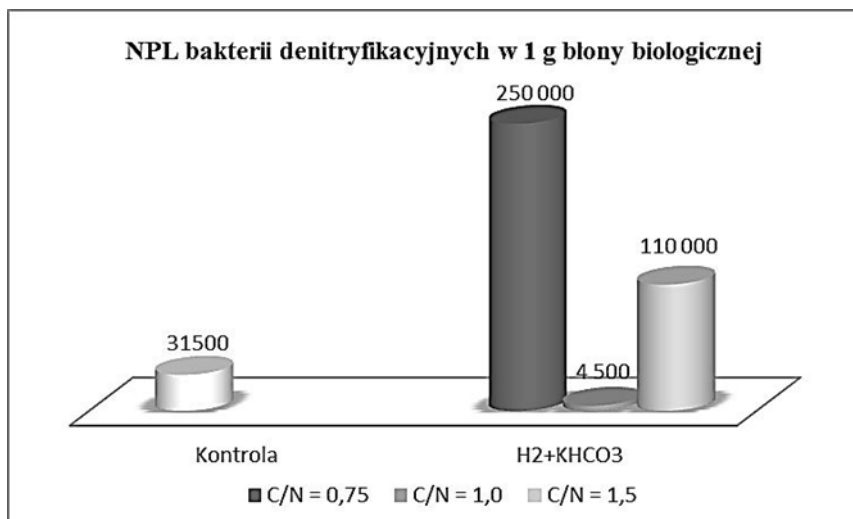
W niniejszej pracy przedstawiono wpływ dawki wodorowęglanu potasu ( $KHCO_3$ ) na efektywność hydrogenotroficznej denitryfikacji, stężenie biomasy zawieszonej oraz na liczebność bakterii denitryfikacyjnych (NPL) unieruchomionych w biomasie.

W porównaniu z reaktorem kontrolnym (R1), proces denitryfikacji autotroficznej istotnie wpłynął na zmniejszenie stężenia azotu w ściekach oczyszczonych (rys. 2). Koncentracja mineralnych i utlenionych form azotu w odpływie zależała od dawki węgla nieorganicznego ( $KHCO_3$ ). Proces przebiegał dwuetapowo do azotu amonowego w szlaku asymilacyjnym oraz do azotu cząsteczkowego w wyniku redukcji dysymilacyjnej. Według Klimiuk i in. [4] szlak asymilacyjny jest katalizo-

wany reduktazą azotanową typu B (enzym konstytutywny), zaś szlak dysymilacyjny reduktazą azotanową typu A (enzym indukcyjny). Szewczyk i in. [14] uważają, iż jony amonowe są wykorzystane przez drobnoustroje do budowy materiału komórkowego. Zatem w procesie denitryfikacji brały udział „prawdziwe” bakterie denitryfikacyjne, które wykorzystywały azot azotanowy (III) jako akceptor elektronów w przemianie azotu azotanowego (V) do azotu gazowego. Jak również bakterie „oddychające azotanowo”, które nie brały udziału w przemianie do azotu atmosferycznego. Mikroorganizmy te cechuje szybszy przyrost, niż w przypadku „prawdziwych” bakterii denitryfikacyjnych. Najniższe stężenie azotu azotanowego (V) zanotowano przy C/N równym 1,5–23,60 ( $\pm 2,95$ )  $\text{mg N}_{\text{NO}_3}\cdot\text{L}^{-1}$ . Koncentracja azotu azotanowego (III) stanowiła 0,38 ( $\pm 0,10$ )  $\text{mg N}_{\text{NO}_2}\cdot\text{L}^{-1}$ , a azotu amonowego na poziomie 0,54 ( $\pm 0,63$ )  $\text{mg N}_{\text{NH}_4}\cdot\text{L}^{-1}$ . Niewiele większe stężenie azotu azotanowego (V), uzyskano przy stosunku C/N = 0,75–27,63 ( $\pm 2,86$ )  $\text{mg N}_{\text{NO}_3}\cdot\text{L}^{-1}$  (rys. 2). Tak wysoki stopień usunięcia wspomnianej formy azotu wynikał między innymi z większego udziału bakterii denitryfikacyjnych w błonie biologicznej – 250000 NPL (rys. 3). Przy najwyższej dawce wodorowęglanu potasu (C/N = 1,5), liczebność kształtowała się na niższym poziomie – 110000 NPL (rys. 3). W odniesieniu do reaktora kontrolnego (R1), najbardziej prawdopodobna liczba bakterii (NPL) wyniosła 31500 (rys. 3), co wpłynęło na niższy stopień usuwania utlenionej formy azotu.



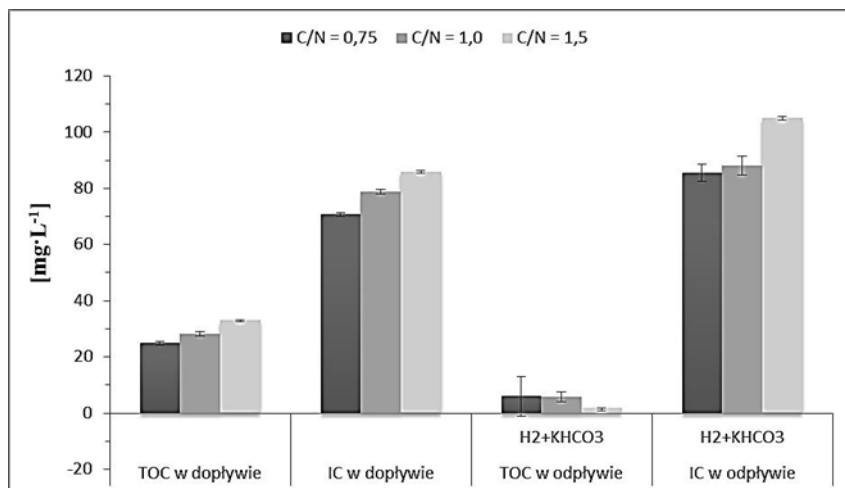
Rys. 2. Wpływ stosunku C/N węgla nieorganicznego ( $\text{KHCO}_3$ ) na stężenie mineralnych i utlenionych form azotu



Rys. 3. Wpływ stosunku C/N węgla nieorganicznego na liczebność bakterii denitryfikacyjnych (NPL)

W odpływie z reaktora kontrolnego, stężenie azotu azotanowego (V) stanowiło  $38,41 (\pm 1,96) \text{ mg N}_{\text{NO}_3} \cdot \text{L}^{-1}$ , azotu azotanowego (III) –  $0,03 (\pm 0,01) \text{ mg N}_{\text{NO}_2} \cdot \text{L}^{-1}$  oraz azotu amonowego –  $1,74 (\pm 1,35) \text{ mg N}_{\text{NH}_4} \cdot \text{L}^{-1}$ . Dla C/N równego 1,0 uzyskano w odpływie, w porównaniu z innymi stosunkami, wyższą koncentrację azotu azotanowego (V), na poziomie  $28,38 (\pm 3,62) \text{ mg N}_{\text{NO}_3} \cdot \text{L}^{-1}$  i poniżej  $0,5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  azotu azotanowego (III) oraz azotu amonowego (rys. 2). Wynika to między innymi z mniejszego udziału bakterii na powierzchni katody, stanowiącej 4500 NPL (rys. 3). Porównując liczebność bakterii dla stosunków C/N = 0,75 i C/N = 1,5, liczba bakterii w biomacie dla C/N = 1,0 była niewielka, ale bardzo wydajna. Zwiększenie gęstości prądu elektrycznego wpłynęłoby zapewne na uzyskanie jeszcze większej efektywności procesu denitryfikacji autotroficznej.

Analiza węgla nieorganicznego, w reaktorze 2 (R2) nie określiła dokładnie, jaka ilość została wykorzystana przez mikroorganizmy (rys. 4). Ze względu na wzrost stężenia, wraz ze zwiększeniem jego dawki, w stosunku do wartości początkowej od  $20,82\% (\pm 4,30)$  (C/N = 0,75) do  $22,16\% (\pm 1,67)$  (C/N = 1,5). Odnotowano natomiast, wzrost zużycia węgla organicznego z  $76,47\% (\pm 6,19)$  (C/N = 0,75) do  $95,73\% (\pm 1,09)$  (C/N = 1,5). Zmniejszenie w odpływie ogólnego węgla organicznego dostępnego w ściekach surowych świadczy, iż część organicznej formy węgla przeszła do formy nieorganicznej oraz o prawdopodobnym współudziale bakterii autotroficznych i heterotroficznych w procesie oczyszczania.



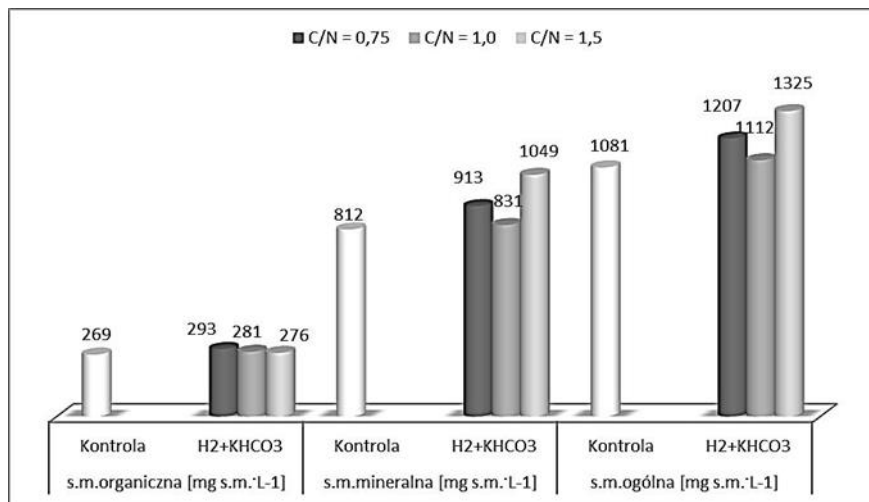
Rys. 4. Stężenie w ściekach ogólnego węgla organicznego (TOC) i węgla nieorganicznego (IC)

Układy autotroficzne charakteryzują się niewielkim przyrostem biomasy w odróżnieniu od układów heterotroficznych. Wynika to z większego nakładu energii włożonej przez mikroorganizmy na wykorzystywanie związków, w których stopień utlenienia węgla jest wyższy niż w biomase lub związków zawierających mniejszą liczbę C [4]. Wpływa to na ograniczenie problemów technologicznych związanych z zagospodarowaniem osadów. Stwierdzono, iż przyrost biomasy autotroficznej wykorzystującej wodór może wynieść ok.  $0,24 \text{ g} \cdot \text{gN-NO}_3^{-1}$ . W procesie denitryfikacji heterotroficznej, opartej na źródle węgla organicznego, jest znacznie wyższy i wynosi od  $0,6$  do  $0,9 \text{ g} \cdot \text{gN-NO}_3^{-1}$  [8].

Zwiększanie dawki węgla nieorganicznego, nie wpłynęło na wzrost koncentracji biomasy zawieszonyj (R2) (rys. 5), stanowiła ona średnio  $293,0 \text{ mg}_{\text{s.m.o.}} \cdot \text{L}^{-1}$  dla  $\text{C/N} = 0,75$ ,  $281,0 \text{ mg}_{\text{s.m.o.}} \cdot \text{L}^{-1}$  dla  $\text{C/N} = 1,0$  i  $276,0 \text{ mg}_{\text{s.m.o.}} \cdot \text{L}^{-1}$  dla  $\text{C/N} = 1,5$ . W reaktorze kontrolnym (R1), odnotowano niższe stężenie biomasy zawieszonyj, na poziomie  $269,0 \text{ mg}_{\text{s.m.o.}} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Brak wzrostu stężenia biomasy zawieszonyj, wraz ze wzrostem dawki węgla nieorganicznego, w postaci wodorowęglanu potasu ( $\text{KHCO}_3$ ), jest bardzo dobrym sygnałem dla gospodarki osadowej. Tego typu rozwiązanie technologiczne nie będzie miało wpływu na wzrost osadów nadmiernych, co jest istotne z ekonomicznego i ekologicznego punktu widzenia.





Rys. 5. Stężenie biomasy w formie zawieszonyj w poszczególnyjs reaktorach

#### 4. WNIOSKI

W wyniku zwiększania dawki węgla nieorganicznyjs (KHCO<sub>3</sub>) w procesie hydrogenotroficznyjs denitryfikacji, uzyskano:

1. istotną zależność pomiędzy dawką wodorowęglanu potasu a koncentracją mineralnyjs i utlenionýjs form azotu w odpływie. Najniższe stężenie azotu azotanowego (V) zanotowano przy C/N równym 1,5–23,60 (± 2,95) mg N<sub>NO<sub>3</sub></sub>·L<sup>-1</sup>. Stężenie azotu azotanowego (III) stanowiło 0,38 (± 0,10) mg N<sub>NO<sub>3</sub></sub>·L<sup>-1</sup>, a azotu amonowego – 0,54 (± 0,63) mg N<sub>NH<sub>4</sub></sub>·L<sup>-1</sup>,
2. brak wpływu na wzrost stężenia biomasy w formie zawieszonyj i wzrost liczebności bakterii denitryfikacyjnyjs (NPL) w błonie biologicznej.

*Niniejsza praca powstała w ramach projektu badawczyjs pt.: „Wpływ źródła węgla na efektywność i parametry symultanicznie zachodzącyjs procesów hydrogenotroficznyjs denitryfikacji i elektrokoagulacji” realizowanyjs ze środków Narodowyjs Centrum Nauki (2013/09/N/ST8/04163).*

## LITERATURA

- [1] ANDREOTTOLA G., FOLADORI P., RAGAZZI M., TATANDO F., *Experimental comparison between MBBR and activated sludge system for the treatment of municipal wastewater*, Water Science Technology, 2000, Vol. 41, No. 4–5, 375–382.
- [2] CANTER L.W., *Nitrate in Groundwater*. CRC Press, Boca Raton USA 1997.
- [3] GUO Z., ZHENG Z., GU C., ZHENG Y., *Gamma irradiation-induced removal of low-concentration nitrite in aqueous solution*, Radiation Physics and Chemistry, 2008, Vol. 77, 702–707.
- [4] KLIMIUK E., ŁEBKOWSKA M., *Biotechnologia w ochronie środowiska*, PWN, Warszawa 2008.
- [5] KŁODOWSKA I., RODZIEWICZ J., JANCZUKOWICZ W., *Wpływ źródeł węgla nieorganicznego (CO<sub>2</sub>, KHCO<sub>3</sub>) na przebieg procesu denitryfikacji hydrogenotroficznej w reaktorze bio-elektrochemicznym*, Technologia Wody, 2014, Vol. 38, No. 6, 111–114.
- [6] KŁODOWSKA I., RODZIEWICZ J., JANCZUKOWICZ W., FILIPKOWSKA U., *Effect of electrochemical process on the concentration of total nitrogen and orthophosphates in the outflow from the reactor with immobilized biofilm*, Annual Environmental Protection, 2013, Vol. 15, 1952–1964.
- [7] KRZEMIENIEWSKI M., RODZIEWICZ J., *Nitrogen compounds removal in a rotating electro-biological contactor*, Environmental Engineering Science, 2005, Vol. 22, No. 6, 816–822.
- [8] KULIKOWSKA D., BERNAT K., CYDZIK-KWIATKOWSKA A., *Przemiany i usuwanie związków azotowych w systemach biologicznego oczyszczania ścieków*, [w]: Trendy w biotechnologii środowiskowej, pod red. I. WOJNOWSKA-BARYŁA, Wydawnictwo UWM, Olsztyn 2008.
- [9] PROSNANSKY M., SAKAKIBARA Y., KURODA M., *High-rate denitrification and SS rejection by biofilm–electrode reactor (BER) combined with microfiltration*, Water Research, 2002, Vol. 36, 4801–4810.
- [10] RITTMANN B.E., NERENBERG R., LEE K.C., NAJM I., GILLOGLY T.E., LEHMAN G.E., ADHAM S.S., *The hydrogen-based hollow-fiber membrane biofilm reactor (HFMBfR) for reducing oxidized contaminants*, Water Science Technology, Water Supply, 2004, No. 4, 127–133.
- [11] RODZIEWICZ J., FILIPKOWSKA U., DZIADKIEWICZ E., *Electrolytically-aided denitrification on a rotating biological contactor*, Environmental Technology, 2011a, Vol. 32, No. 1, 93–102.
- [12] RODZIEWICZ J., FILIPKOWSKA U., JANCZUKOWICZ W., *Application of rotating biological contactor for treatment of wastewaters from fish breeding*, Annual Environmental Protection, 2011b, Vol. 13, No. 1, 1173–1183.
- [13] RODZIEWICZ J., FILIPKOWSKA U., SOMINKA K., *Research on the electrolytically-aided denitrification on the four-stage rotating biological contactor*, Annual Environmental Protection, 2011c, Vol. 12, No. 1, 835–846.
- [14] SZEWCZYK W.K., *Biologiczne metody usuwania związków azotu ze ścieków*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2005.

### INFLUENCE OF INORGANIC CARBON SOURCE ON NITRATE REMOVAL IN THE HYDROGENOTROPHIC DENITRIFICATION PROCESS

The paper discusses the impact of the C/N ratio of inorganic carbon ( $\text{KHCO}_3$ ) on efficiency of hydrogenotrophic denitrification, the concentration of suspended biomass and the number of denitrifying bacteria (MPN) in immobilized biomass. The experiment was conducted under anaerobic conditions, at the electric current density of  $53 \text{ mA}\cdot\text{m}^2$  and the C/N ratios of 0.75, 1.0 and 1.5.

The results showed that a higher dose of potassium bicarbonate significantly decreased the concentration of nitrate. The lowest concentration was observed at C/N ratio of 1.5 to  $23.60 (\pm 2.95) \text{ mg N}_{\text{NO}_3}\cdot\text{L}^{-1}$ . The concentration of nitrite was  $0.38 (\pm 0.10) \text{ mg N}_{\text{NO}_2}\cdot\text{L}^{-1}$ , and ammonium was  $0.54 (\pm 0.63) \text{ mg N}_{\text{NH}_4}\cdot\text{L}^{-1}$ . Increase in doses of inorganic carbon ( $\text{KHCO}_3$ ), did not impact on the suspended biomass growth and the number of denitrifying bacteria (MPN) in the biofilm.

Łukasz KOPEĆ\*

## **WPLYW OBCIĄŻENIA ZŁOŻA ŁADUNKIEM AZOTU AMONOWEGO NA EFEKTYWNOŚĆ NITRYFIKACJI W ZŁOŻACH ZRASZANYCH**

Usuwanie związków azotu ze ścieków bytowych jest aktualnym problemem na terenach o rozproszonej zabudowie. Jednym ze stosowanych rozwiązań są małe oczyszczanie ścieków, w tym również złoża biologiczne zraszane. W artykule przedstawiono obciążenia ładunkiem azotu amonowego i BZT<sub>5</sub>, występujące w poszczególnych etapach oczyszczania, w oczyszczalni ze złożami biologicznymi w Gronowie Górnym k. Elbląga. Szczególną uwagę zwrócono na nityfikację i związane z tym procesem przepływy i stężenia. Określono empiryczną zależność efektywności nityfikacji od obciążenia złoża biologicznego ładunkiem azotu amonowego.

### 1. SPIS OZNACZEŃ

- $Q_1$  – natężenie przepływu ścieków dopływających do oczyszczalni, [m<sup>3</sup>/d]  
 $Q_2$  – natężenie przepływu ścieków w złożu biologicznym I<sup>o</sup>, [m<sup>3</sup>/d]  
 $Q_3$  – natężenie przepływu ścieków w złożu biologicznym II<sup>o</sup>, [m<sup>3</sup>/d]  
 $Q_4$  – natężenie przepływu ścieków odpływających z oczyszczalni, [m<sup>3</sup>/d]  
 $Q_5$  – natężenie przepływu ścieków recyrkulowanych ze złoża I<sup>o</sup>, [m<sup>3</sup>/d]  
 $Q_6$  – natężenie przepływu ścieków recyrkulowanych ze złoża II<sup>o</sup>, [m<sup>3</sup>/d]  
 $C_1$  – stężenie azotu amonowego w ściekach dopływających do oczyszczalni, [mg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/dm<sup>3</sup>]  
 $C_2$  – stężenie azotu amonowego w ściekach dopływających do złoża biologicznego I<sup>o</sup>, [mg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/dm<sup>3</sup>]  
 $C_3$  – stężenie azotu amonowego w ściekach dopływających do złoża biologicznego II<sup>o</sup>, [mg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/dm<sup>3</sup>]

---

\* EKOFINN-POL Sp. z o. o., ul. Leśna 12, 80-297 Banino k/Gdańska.

- $C_4$  – stężenie azotu amonowego w ściekach odpływających z oczyszczalni, [mg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/dm<sup>3</sup>]
- $C_5$  – stężenie azotu amonowego w ściekach recykulowanych ze złoża I<sup>o</sup>, [mg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/dm<sup>3</sup>]
- $C_6$  – stężenie azotu amonowego w ściekach recykulowanych ze złoża II<sup>o</sup>, [mg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/dm<sup>3</sup>]
- $C'_2$  – stężenie BZT<sub>5</sub> w ściekach dopływających do złoża biologicznego I<sup>o</sup>, [mgO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>]
- $C'_3$  – stężenie BZT<sub>5</sub> w ściekach dopływających do złoża biologicznego II<sup>o</sup>, [mgO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>]
- $L_1$  – ładunek azotu amonowego w ściekach dopływających do oczyszczalni [mg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/dm<sup>3</sup>]
- $L_2$  – ładunek azotu amonowego w ściekach dopływających do złoża biologicznego I<sup>o</sup>, [mg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/dm<sup>3</sup>]
- $L_3$  – ładunek azotu amonowego w ściekach dopływających do złoża biologicznego II<sup>o</sup>, [mg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/dm<sup>3</sup>]
- $L_4$  – ładunek azotu amonowego w ściekach odpływających z oczyszczalni, [mg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/dm<sup>3</sup>]
- $L_5$  – ładunek azotu amonowego w ściekach recykulowanych ze złoża I<sup>o</sup>, [mg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/dm<sup>3</sup>]
- $L_6$  – ładunek azotu amonowego w ściekach recykulowanych ze złoża II<sup>o</sup>, [mg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/dm<sup>3</sup>]
- $L'_2$  – ładunek BZT<sub>5</sub> w ściekach recykulowanych ze złoża I<sup>o</sup>, [kg O<sub>2</sub>/d]
- $L'_3$  – ładunek BZT<sub>5</sub> w ściekach recykulowanych ze złoża II<sup>o</sup>, [kg O<sub>2</sub>/d]
- $L_I$  – obciążenie złoża I<sup>o</sup> ładunkiem azotu amonowego, [mg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/dm<sup>3</sup>]
- $L_{II}$  – obciążenie złoża II<sup>o</sup> ładunkiem azotu amonowego, [mg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/dm<sup>3</sup>]
- $L'_I$  – obciążenie złoża I<sup>o</sup> ładunkiem BZT<sub>5</sub>, [kg O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>·d]
- $L'_{II}$  – obciążenie złoża II<sup>o</sup> ładunkiem BZT<sub>5</sub>, [kg O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>·d]
- $a_I$  – stopień recyrkulacji ścieków ze złoża I<sup>o</sup>, [%]
- $a_{II}$  – stopień recyrkulacji ścieków ze złoża II<sup>o</sup>, [%]
- $E_I$  – efektywność nityfikacji w złożu I<sup>o</sup>, [%]
- $E_{II}$  – efektywność nityfikacji w złożu II<sup>o</sup>, [%]

## 2. WSTĘP

Na terenach wiejskich mieszka około 30% populacji Polski. Z indywidualnych systemów oczyszczania ścieków korzysta zaledwie 1% ludności. Oznacza to, że w najbliższych latach nastąpi znaczny przyrost liczby przydomowych i małych

oczyszczalni ścieków. Według prognoz przewiduje się, iż docelowo do roku 2020 powstanie 1 mln nowych obiektów, które będą obsługiwały około 10% krajowej populacji ludności [7].

Zgodnie z Ramową Dyrektywą Wodną 2000/60/WE Polska do roku 2015 musi zapewnić usuwanie związków azotu i fosforu ze ścieków bytowych w 75% w odniesieniu do ładunku zanieczyszczeń doprowadzonych do oczyszczalni. Oczyszczalnie ścieków, obsługujące miejscowości do 2000 mieszkańców, powinny zatem w najbliższym czasie w decydującym stopniu przyczynić się do poprawy jakości wód powierzchniowych na obszarze kraju.

Zagadnienie oczyszczania ścieków w małych gminach i miejscowościach nadal wymaga pilnych rozwiązań. Użytkownicy oczyszczalni, obowiązani prawem [11], dbają głównie o biodegradację substancji organicznej. Problem usuwania ze ścieków bytowych pierwiastków biogennych pozostaje nierozwiązany. Należy zatem poszukiwać nowych sposobów usuwania związków azotu i fosforu w małych oczyszczalniach ścieków, aby spełnić wymogi wynikające z obowiązującej dyrektywy [12].

Zraszane złoża biologiczne są jednym z bardziej znanych rozwiązań w oczyszczaniu niewielkich ilości ścieków z terenów niezurbanizowanych. Są to instalacje nie przekraczające wielkości  $RLM = 2000$  i są budowane przy obiektach, dla których zbiorniki bezodpływowe (szamba) nie stanowią wystarczającego rozwiązania. Odpowiednie efekty oczyszczania zapewnia błona biologiczna, mogąca się przystosowywać do zmiennych warunków hydraulicznych i klimatycznych [1, 5, 8].

Badania zostały wykonane w oczyszczalni ścieków w Gronowie Górnym, której część biologiczną stanowiły złoża zrasane typu Bioclere. Obiekt ten wybrano ze względu na występujące na odpływie przekroczenia w stężeniu azotu ogólnego oraz fakt, że oczyszczalnia odprowadza ścieki do silnie zeutrofizowanego jeziora Drużno, posiadającego III klasę czystości [4].

W artykule przedstawiono wyniki badań, których celem było określenie stężeń oraz ładunków  $BZT_5$  i  $N-NH_4^+$  w ściekach w wybranych punktach oczyszczalni. Na tej podstawie wyznaczono empiryczną zależność efektywności procesu nitryfikacji od obciążenia złoża ładunkiem azotu amonowego.

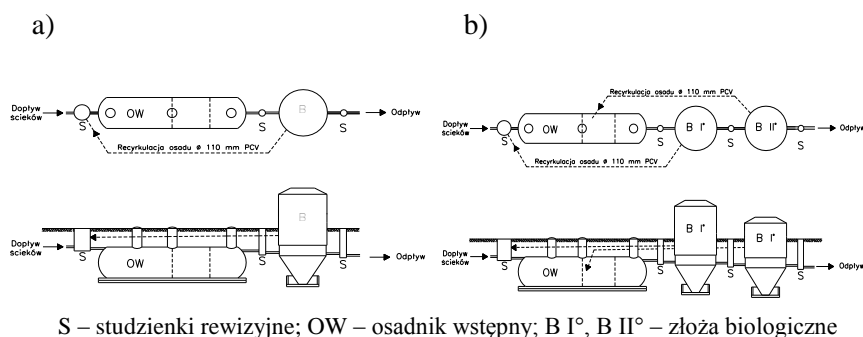
### 3. CHARAKTERYSTYKA OCZYSZCZALNI BIOCLERE

Oczyszczalnie typu Bioclere wykorzystują technologię niskoobciążonego złoża zrasanego. Wypełnieniem tych złożeń biologicznych są kształtki Hufo. Są one wykonane z tworzywa sztucznego (polipropylen) o dużej powierzchni właściwej równej  $120 \text{ m}^2/\text{m}^3$ . Na kształtkach rozwija się błona biologiczna, do której na skutek dyfuzji, wnikają zanieczyszczenia stanowiące pokarm dla mikroorganizmów.

W ostatnich latach liczba nowych oczyszczalni tego typu znacznie wzrosła. W Polsce przekroczyła już liczbę 700 inwestycji. Złóża biologiczne Bioclere są urządzeniami pracującymi przede wszystkim na terenach wiejskich, gdzie często występują zmienne przepływy i brak stałej obsługi. Są to obiekty zaliczane do małych oczyszczalni (poniżej 2000 RLM) i wykorzystuje się je do oczyszczania ścieków bytowych z takich zabudowań jak: skupiska domów jednorodzinnych, byłe PGR-y, szkoły, restauracje, hotele, stacje benzynowe, domy pomocy społecznej, ośrodki wypoczynkowe, małe zakłady produkcyjne itp.

Oczyszczalnie ścieków wykorzystujące złóża Bioclere mogą pracować w układach technologicznych przedstawionych na rysunku 1. Dopuszczalne obciążenie ładunkiem zanieczyszczeń poszczególnych układów podano w kg BZT<sub>5</sub>/d na objętość złóża w m<sup>3</sup>. Stosowane układy dzielą się następująco [6]:

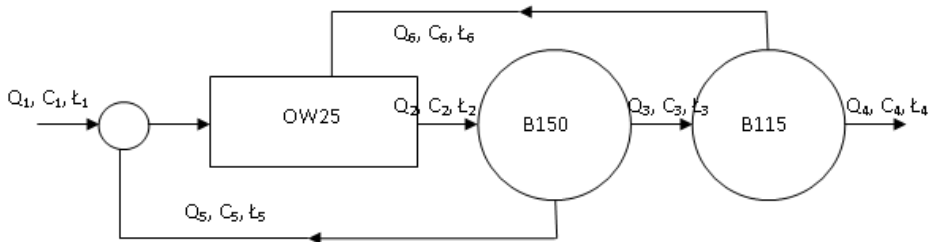
1. układ jednostopniowy (podstawowy) pracuje przy obciążeniu 0,4 kg BZT<sub>5</sub>/m<sup>3</sup>·d i umożliwia obniżenie ładunku BZT<sub>5</sub> o 90% (rys. 1a);
2. układ dwustopniowy bez nityfikacji, gdzie złóże I° przyjmuje około 0,8 kg BZT<sub>5</sub>/m<sup>3</sup>·d, a złóże II° – stopnia około 0,4 kg BZT<sub>5</sub>/m<sup>3</sup>·d. Takie rozwiązanie pozwala na obniżenie ładunku BZT<sub>5</sub> o 95% (rys. 1b);
3. układ dwustopniowy z nityfikacją, gdzie złóże I° przyjmuje około 0,4 kg BZT<sub>5</sub>/m<sup>3</sup>·d, a złóże II° (złóże nityfikacyjne) poniżej 0,1 kg BZT<sub>5</sub>/m<sup>3</sup>·d. W tym rozwiązaniu można uzyskać obniżenie stężenia substancji organicznej wyrażonej w BZT<sub>5</sub> do 15 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup> i stężenia azotu amonowego poniżej 6 mg/dm<sup>3</sup>. Dodatkowo, przy zastosowaniu strącenia chemicznego, można uzyskać obniżenie stężenia fosforu ogólnego poniżej 1 mg/dm<sup>3</sup>.



Rys. 1. Układ jednostopniowy (a) i dwustopniowy (b) stosowany w oczyszczalniach Bioclere [6]

## 4. METODYKA BADAŃ

Badania prowadzono w obiektach i urządzeniach oczyszczalni ścieków dla zakładu produkującego wyroby meblowe w Gronowie Górnym k. Elbląga (woj. warmińsko-mazurskie). Oczyszczalnia ścieków była zlokalizowana na terenie zakładu, skąd odprowadzane były ścieki bytowe w ilości około  $17 \text{ m}^3/\text{d}$ . Ścieki pochodziły głównie z sanitariatów oraz pryszniców dla pracowników. Układ technologiczny składał się z trzykomorowego osadnika wstępnego o pojemności  $25 \text{ m}^3$  wyposażonego w ręczną kratę koszową i dwóch zraszanych złoż biologicznych Bioclere: B150 o objętości złoża  $18 \text{ m}^3$  oraz B115 o objętości złoża  $13,8 \text{ m}^3$ . Schemat oczyszczalni oraz miejsca pomiaru stężeń, przepływu i ładunków pokazane zostały na rysunku 2.



Rys. 2. Schemat technologiczny badanego układu. Oznaczenia: OW25 – osadnik wstępny; B150 – złożo biologiczne Bioclere I°; B115 – złożo biologiczne Bioclere II°

Ścieki surowe dopływały poprzez przepompownię oraz studzienkę rozprężną do osadnika wstępnego, w którym usuwane były większe zanieczyszczenia stałe i zawiesiny. Następnie ścieki przepływały grawitacyjnie do dwóch złoż zraszanych, w których następował proces biologicznego oczyszczania. Z każdego ze złoż odchodził rurociąg recyrkulacyjny, którym osady i ścieki były odprowadzane na początek układu technologicznego. Recyrkulowane osady stanowiące tzw. osad nadmierny gromadzone były razem z osadem wstępnym w osadniku i okresowo wywożone wozem asenizacyjnym.

Badania prowadzono w okresie od lutego do sierpnia 2014 r. Określono stężenia azotu amonowego we wszystkich strumieniach ścieków, tj. w ściekach surowych, w ściekach dopływających do złoża B150 (złożo I°), w ściekach dopływających do złoża B115 (złożo II°), w ściekach recyrkulowanych ze złoża B150, w ściekach recyrkulowanych ze złoża B115 oraz w ściekach na odpływie z oczyszczalni. Określono również ładunek  $\text{BZT}_5$ , w celu odpowiedniego monitorowania ilości substancji organicznej. Prawidłowe obciążenie złoż biologicznych ładunkiem  $\text{BZT}_5$ , przy którym efektywnie zachodzi proces nitryfikacji powinno wynosić poniżej  $0,1 \text{ kg O}_2/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ . [2, 3, 9, 10].

W badaniach zmieniano intensywność recyrkulacji ścieków za pomocą regulowania czasu pracy pomp osadowych. Wpływało tym samym na stężenia  $\text{BZT}_5$  i uzyski-



wano zmienne efektywności nityfikacji. Uzyskane w ten sposób wyniki umożliwiły wyznaczenie zależności efektywności nityfikacji od obciążenia złoża ładunkiem azotu amonowego.

Analizy fizyczno-chemiczne ścieków wykonywano w terenie. Do pomiaru azotu amonowego i posłużono się testami fotometrycznymi produkcji Macherey-Nagel oraz fotometrem przenośnym PF-11 tej samej firmy. Oznaczenia BZT<sub>5</sub> wykonywano metodą respirometryczną z inhibitorem nityfikacji przy pomocy przyrządu OxiDirect firmy Lovibond.

Na rysunku 2 przedstawiono charakterystyczne miejsca w oczyszczalni, w których analizowano stężenia, przepływy i ładunki. Intensywności przepływów obliczano z danych dotyczących wydajności pomp osadowych i czasu ich pracy. Zależności pomiędzy przepływami i ładunkami w oczyszczalni określają wzory (1, 2, 3, 4, 5, 6):

$$Q_1 = Q_4 \quad (1)$$

$$Q_2 = Q_1 + Q_5 + Q_6 \quad (2)$$

$$Q_3 = Q_2 - Q_5 \quad (3)$$

$$Q_4 = Q_3 - Q_6 \quad (4)$$

$$L_1 = \frac{Q_1 \cdot C_1}{1000} \dots L_i = \frac{Q_i \cdot C_i}{1000} \quad (5)$$

$$L_2 = L_1 + L_5 + L_6 \quad (6)$$

Obciążenia ładunkami azotu amonowego ( $L_I$  i  $L_{II}$ ) i BZT<sub>5</sub> ( $L'_I$  i  $L'_{II}$ ) obu złoż zraszanych podano w przeliczeniu na ich objętość posługując się wzorami (7, 8, 9, 10):

$$L_I = \frac{L_2}{18} \quad (7)$$

$$L'_I = \frac{L'_2}{18} \quad (8)$$

$$L_{II} = \frac{L_3}{13,8} \quad (9)$$

$$L'_{II} = \frac{L'_3}{13,8} \quad (10)$$

Efektywność usuniętego azotu amonowego na obu złożach została obliczona na podstawie wzorów (11, 12):

$$E_I = \frac{L_2 - (L_3 + L_5)}{L_2} \cdot 100\% \quad (11)$$

$$E_{II} = \frac{L_3 - (L_4 + L_6)}{L_3} \cdot 100\% \quad (12)$$

zaś stopień recyrkulacji obliczony został za pomocą równań (13, 14):

$$a_I = \frac{Q_5 \cdot 100\%}{Q_1} \quad (13)$$

$$a_{II} = \frac{Q_6 \cdot 100\%}{Q_1} \quad (14)$$

## 5. ANALIZA WYNIKÓW

W tabeli (1) podano stężenia azotu amonowego i BZT<sub>5</sub>, które występowały w charakterystycznych punktach ciągu technologicznego oczyszczalni w Gronowie Górnym. Można zauważyć, że stężenia azotu amonowego stopniowo zmniejszają się

w czasie przepływu ścieków przez kolejne urządzenia instalacji. Wskazuje to, że oba złoża zraszane są złożami nitryfikującymi.

Stężenia BZT<sub>5</sub> w okresie trwania badań były niskie, nawet tuż po osadniku wstępnym. Wpływ na to miała intensywna recyrkulacja ścieków, dzięki której ścieki dopływające były rozcieńczane ściekami oczyszczonymi. Dopływ ścieków surowych do oczyszczalni był praktycznie niezmienny i wynosił 17 m<sup>3</sup>/d.

Tabela 1. Stężenia azotu amonowego i BZT<sub>5</sub> oraz przepływy ścieków występujące w oczyszczalni w Gronowie Górnym

Nr serii pomiarowej	Stężenie N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> [mg/dm <sup>3</sup> ]						Stężenie BZT <sub>5</sub> [mg/dm <sup>3</sup> ]		Dopływ ścieków surowych [m <sup>3</sup> /d]	Recyrkulacja ze złoża B150 [m <sup>3</sup> /d]	Recyrkulacja ze złoża B115 [m <sup>3</sup> /d]
	Symbol	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C' <sub>2</sub>			
1	10 9	78	55	39	70	47	35	2	17	2,6	4,1
2	52	44	34	25	34	25	-	-	17	16,0	25,0
3	70	39	32	22	32	22	42	41	17	16,0	25,0
4	76	19	9	2	9	2	35	26	17	16,0	25,0
5	25	16	8	2	8	2	-	-	17	16,0	25,0
6	39	34	15	2	12	4	45	34	17	10,7	8,5
7	51	34	14	2	16	2	98	31	17	10,7	8,5

Obciążenia złóż biologicznych ładunkiem azotu amonowego i BZT<sub>5</sub> podano w tabeli 2. Obciążenie ładunkiem BZT<sub>5</sub> złoża B150 (złoże I°) z reguły było bliskie 0,09 kg O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>·d, zaś w przypadku złoża B115 (złoże II°) – obciążenie było blisko dwukrotnie niższe: 0,05 kg O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>·d (wartości średnie). Obciążenie złóż zraszanych ładunkiem azotu amonowego kształtowało się średnio na poziomie 0,06 kg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/m<sup>3</sup>·d dla złoża I° i 0,03 kg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/m<sup>3</sup>·d dla złoża II°.

Efektywność nitryfikacji w ciągu trwania badań stopniowo wzrastała. W ostatniej serii pomiarowej wyniosła powyżej 50% w złożu I° i powyżej 80% w złożu II°. Nie zauważono wyraźnego związku między intensywnością recyrkulacji a efektywnością nitryfikacji w złożach. Duży stopień recyrkulacji ścieków zmniejszył natomiast stężenie substancji organicznej w ściekach dopływających do złóż biologicznych, co stanowiło dobre warunki do rozwoju bakterii nitryfikacyjnych. Określenie stężenia biomasy bakterii odpowiedzialnych za nitryfikację w złożach biologicznych jest jednak trudne do wykonania. Problemy w analizie występują z powodu braku możliwości poboru próbek biomasy ze wszystkich stref wypełnienia złoża oraz z samej trudności określenia wyłącznie aktywnych bakterii w błonie biologicznej.

Na podstawie przeprowadzonych badań określono empiryczną zależność efektywności nitryfikacji od obciążenia złoża ładunkiem azotu amonowego. Dla każdego z analizowanych złóż biologicznych zaobserwowano, że efektywność nitryfikacji jest tym wyższa, im niższe jest obciążenie złoża ładunkiem azotu amonowego. Zależność ta została przedstawiona na rysunku 3.

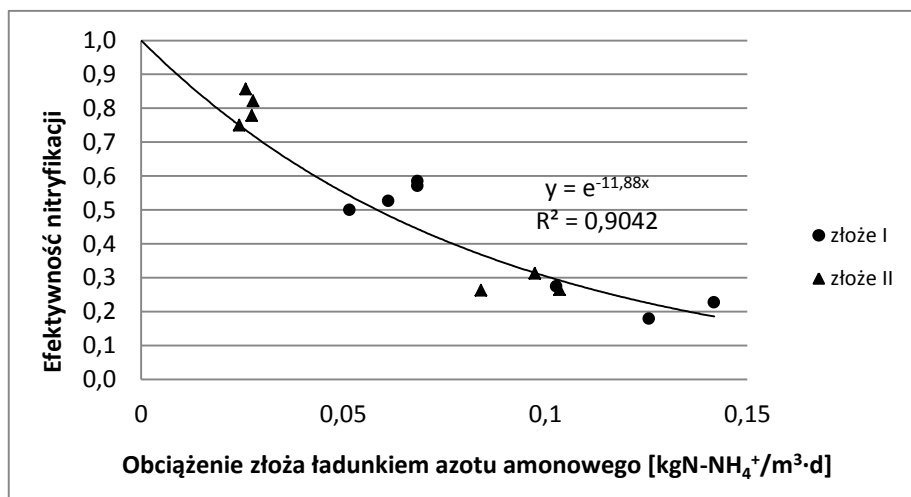
Tabela 2. Obciążenia ładunkiem azotu amonowego i BZT<sub>5</sub> oraz efektywność nitryfikacji w złożach biologicznych zraszanych w oczyszczalni w Gronowie Górnym

Nr serii pomiarowej	Obciążenie złoża ładunkiem N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> [kg/m <sup>3</sup> ·d]		Ilość usuniętego azotu amonowego (efektywność) [%]		Obciążenie złoża ładunkiem BZT <sub>5</sub> [kg/m <sup>3</sup> ·d]		Stopień recykulacji [%]	
	L <sub>I</sub>	L <sub>II</sub>	E <sub>I</sub>	E <sub>II</sub>	L' <sub>I</sub>	L' <sub>II</sub>	a <sub>I</sub>	a <sub>II</sub>
1	0,1027	0,0841	27,4	26,3	0,046	0,003	15	24
2	0,1418	0,1035	22,7	26,5	-	-	94	147
3	0,1257	0,0974	17,9	31,3	0,135	0,124	94	147
4	0,0612	0,0274	52,6	77,8	0,112	0,079	94	147
5	0,0516	0,0243	50,0	75,0	-	-	94	147
6	0,0684	0,0277	58,5	82,2	0,090	0,063	63	50
7	0,0684	0,0259	57,1	85,7	0,197	0,057	63	50

Korzystając z danych podanych w tabelach 1 i 2 wyznaczono empiryczne równanie zależności efektywności nitryfikacji od obciążenia złoża ładunkiem azotu amonowego (15). Równanie zostało określone z wykorzystaniem metody najmniejszych kwadratów, poprzez aproksymację danych doświadczalnych funkcją wykładniczą ze zgodnością  $R^2 = 0,904$  (16).

$$E = f(L) \tag{15}$$

$$E = e^{-11,88L} \tag{16}$$



Rys. 3. Empiryczna zależność efektywności nityfikacji od obciążenia złoża zraszanego ładunkiem azotu amonowego

## 6. PODSUMOWANIE

W małych oczyszczalniach zlokalizowanych na terenach o rozproszonej zabudowie, z obiektami wyposażonymi głównie w sanitariaty, problem może stanowić usuwanie azotu amonowego. Charakterystyka składu ścieków surowych z takich obiektów jest zupełnie inna niż w większości spotykanych przypadków dotyczących ścieków bytowych (wysokie wartości azotu amonowego i niskie wartości BZT<sub>5</sub> i ChZT). Z przedstawionych badań wynika, że technologia Bioclere wykorzystująca złoża zraszane skutecznie radzi sobie z powyższym problemem. W urządzeniach tych proces nityfikacji zachodzi efektywnie, jeżeli obciążenie złoża ładunkiem BZT<sub>5</sub> jest niskie i nie przekracza 0,1 kg/m<sup>3</sup>·d. Jest to parametr technologiczny decydujący o wzroście autotroficznych bakterii nityfikacyjnych w błonie biologicznej. Prawidłowo dobrany ciąg technologiczny może służyć usuwaniu azotu amonowego o stężeniach dochodzących nawet do 100 mg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/dm<sup>3</sup>.

W toku analizy wyników przeprowadzonych badań opracowano równanie wiążące obciążenie złoża nityfikacyjnego ze skutecznością nityfikacji. Równanie to może być przydatne w procesie projektowania oczyszczalni, przy prawidłowym doborze wielkości złoża nityfikacyjnego oraz pozostałych parametrów technologicznych.

Przedstawione w niniejszym opracowaniu wyniki stanowią wstępne badania zmierzające do rozwiązywania problemów z usuwaniem związków azotu amonowego w złożach zraszanych na terenach wiejskich. Dalsze badania powinny skoncentrować

się na weryfikacji przedstawionej zależności w innych oczyszczalniach ze złożami biologicznymi i być poszerzone o analizy stężenia biomasy uczestniczącej w procesie.

#### LITERATURA

- [1] ALBERTSON O.E., OKEY R.N., *Trickling filters need to breathe too*, Water Pollution Control Federation, Des Moines 1988, 111–119.
- [2] ATV A 135P – *West German Ein Regelwerk der Abwassertechnischen Vereins-gung (ATV)*, Arbeitsblatt, Tropfkörperbemessung, 1989.
- [3] BOLLER M., GUJER W., TSCHUI M., *Parameters Affecting Nitrifying Biofilm Reactors*, Water Science and Technology 1994, Vol. 29, No. 10-11, 1–11.
- [4] CHOIŃSKI A., *Katalog jezior Polski*, Uniwersytet A. Mickiewicza, Poznań 1991.
- [5] EDING E.H., KAMSTRA A., VERRETH J.A.J., HUISMAN E.A., KLAPWIJK A., *Design and operation of nitrifying trickling filters in recirculating aquaculture: A review*, Aquacultural Engineering, 2006, Vol. 34, 234–260.
- [6] EKOFINN-POL SP. Z O.O., *Materiały Informacyjne*, Gdańsk 2011.
- [7] GAJEWSKA M., KOPEĆ Ł., OBARSKA-PEMPKOWIAK H., *The operation of a small wastewater treatment facilities in a scattered settlement*, Rocznik Ochrony Środowiska, 2011, Vol. 13, 207–225.
- [8] LEKANG O., KLEPPE H., *Efficiency of nitrification in trickling filters using different filter media*, Aquacultural Engineering, 2000, Vol. 21, 181–199.
- [9] MALONE R.F., PFEIFFER T.J., *Rating fixed film nitrifying biofilters used in recirculating aquaculture systems*, Aquacultural Engineering, 2006, Vol. 34, 389–402.
- [10] MATASCI, R.N., KEAMPFER C., HEIDMAN J.A., *Full-scale Studies of the Trickling Filter/Solids Contact Process*, Journal Water Pollution Control Federation, 1986, Vol. 58, No. 11, 1043–1049.
- [11] MINISTERSTWO ŚRODOWISKA, Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (Dz.U.137 poz. 984).
- [12] OBARSKA-PEMPKOWIAK H., GAJEWSKA M., WOJCIECHOWSKA E., *Hydrofitowe oczyszczalnie wód i ścieków*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2010.

#### THE IMPACT OF AMMONIA NITROGEN LOAD ON THE EFFICIENCY OF NITRIFICATION PROCESS IN TRICKLING FILTERS

A current problem is the removal of nitrogen compounds from wastewater in a scattered settlement. One of the solutions are small wastewater treatment plants like trickling filters. The article presents loads of pollutants occurring in various stages of purification process in installations with biological trickling filters in Gronowo Gróme. Special attention was paid to the nitrification and the associated flows and concentrations. It was also found an empirical relationship between the efficiency of nitrification of ammonia nitrogen load occurring in the filters.

Paweł KREMS, Małgorzata RAJFUR, Andrzej KŁOS\*

## **ELODEA CANADENSIS MICHX. JAKO BOWSKAŹNIK ZANIECZYSZCZENIA WÓD POWIERZCHNIOWYCH METALAMI CIĘŻKIMI**

Przeprowadzono badania biomonitoringowe zanieczyszczenia metalami ciężkimi wód rzeki Czarnka, metodą pasywną, z wykorzystaniem rośliny wodnej *Elodea canadensis* Michx. Rzeka Czarnka jest prawym dopływem Odry. Badany odcinek rzeki położony jest w dzielnicy Groszowice w mieście Opolu (południowo-zachodnia Polska). W pobranych próbkach roślin oznaczano metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (AAS) stężenia: Mn, Fe, Cu, Zn, Cd i Pb. Stwierdzono, że ciek jest zanieczyszczony metalami ciężkimi, które mogą pochodzić ze ścieków komunalnych, pobliskiej kopalni żwiru oraz ze szlaków komunikacyjnych. Na odcinku rzeki przepływającej przez tereny zurbanizowane stwierdzono obecność ołowiu i kadmu. Przeprowadzone badania potwierdziły zasadność zastosowania rośliny wodnej *Elodea canadensis* Michx. w biomonitoringu pasywnym wód zanieczyszczonych metalami ciężkimi.

### 1. WSTĘP

W związku z intensywnym rozwojem gospodarczym w ostatnich kilkudziesięciu latach do środowiska naturalnego dostały się duże ilości zanieczyszczeń, m.in. metali ciężkich. Na skutek intensywnej działalności człowieka emitowane metale akumulują się w glebie, przenikają do wód powierzchniowych i gruntowych, wzbogacając osady denne. Są także akumulowane w organizmach żywych. Głównymi źródłami emisji metali ciężkich jest energetyka oraz przemysł ciężki. Znaczący wkład do emisji całkowitej ma emisja niska z gospodarstw domowych oraz transport i produkcja rolnicza. Duże ilości metali ciężkich są uwalniane do środowiska wraz ze ściekami przemysłowymi i komunalnymi [4, 5].

---

\* Uniwersytet Opolski, Samodzielna Katedra Biotechnologii i Biologii Molekularnej, ul. Kard. B. Kominka 6, 45-032 Opole, kremspawel@gmail.com.

W ostatnich latach problem zanieczyszczenia ekosystemów wodnych jest szeroko dyskutowany, co skutkuje licznymi działaniami mającymi na celu zbadanie poziomu zanieczyszczenia poszczególnych środowisk oraz podjęcie działań w celu poprawy ich jakości. Do monitorowania stopnia zanieczyszczenia wód powierzchniowych metalami ciężkimi coraz częściej stosowany jest monitoring biologiczny (biomonitoring). Polega on na zastosowaniu organizmu żywego lub materiału biologicznego do uzyskania informacji o kondycji ekosystemów. Informacja uzyskiwana jest zwykle albo wskutek obserwacji zmian w zachowaniu organizmu monitorującego (zmiany w składzie i liczności, zmiany fizjologiczne) albo poprzez analizę stężeń zanieczyszczeń zakumulowanych w żywym lub martwym materiale biologicznym [13]. W tym celu wykorzystywane są organizmy, które akumulują duże ilości zanieczyszczeń, m.in. metali ciężkich, proporcjonalnie do ich stężenia w środowisku.

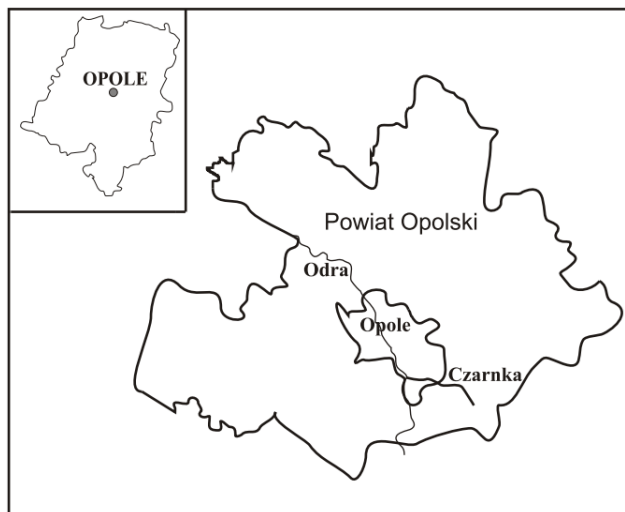
Przykładem biomonitoringu z wykorzystaniem roślin wodnych są badania, które były przeprowadzone w Turcji, gdzie z wykorzystaniem *Myriophyllum spicatum* L. dokonano oceny zanieczyszczenia jeziora Kadın Creek [14]. Badania takie prowadzono także w Czarnogórze (jezioro Skadar) [8], Chorwacji i Rumunii (rzeka Dunaj) [17, 3], Ugandzie (kanał Nakivubo) [11], Chinach (mokradła przy rzece Hengshuihu oraz rzece Pearl) [15, 16], Słowenii (jeziora Velenjsko i Družmirsko) [6], Francji (strumień Schwarzbach oraz jeziora La Plaine i Monom) [12], Mołdawii (rzeka Dniestru) [9] i w Nowej Zelandii (rzeki i jeziora w Strefie Wulkanicznej Taupo) [10].

Celem przeprowadzonych badań było wskazanie potencjalnych źródeł zanieczyszczenia metalami ciężkimi rzeki Czarnka, na podstawie oceny stężeń metali w masie roślinnej *Elodea canadensis* Michx. pobranej w 7 miejscach w wybranym odcinku rzeki.

## 2. CHARAKTERYSTYKA OBSZARU BADAŃ

Badania biomonitoringowe zostały przeprowadzone w wybranym odcinku rzeki Czarnka, która jest prawym dopływem Odry. Rzeka przepływa przez tereny leśne, rolnicze oraz zurbanizowane, położone na terenie gminy Opole w dzielnicy Groszowice (południowo-zachodnia Polska). Jest to naturalny ciek wodny, niezmieniony przez działalność człowieka. Zgodnie z raportem z 2007 r. wody rzeki Czarnka zaklasyfikowano do V klasy jakości wód, czyli do wód silnie zanieczyszczonych [1]. Raport o Stanie Środowiska w Województwie Opolskim z 2013 r. określa stan ekologiczny wód rzeki Czarnka jako zły. Rzekę zakwalifikowano jako obszar zagrożony eutrofizacją wywołaną zanieczyszczeniami pochodzącymi ze ścieków komunalnych [2]. Położenie rzeki Czarnka przedstawiono na mapie na rysunku 1.



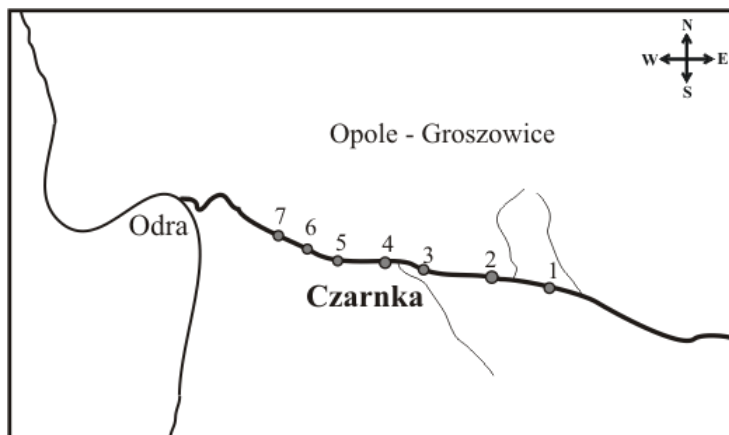


Rys. 1. Położenie rzeki Czarnka

### 3. METODYKA BADAŃ

W badaniach wykorzystano roślinę wodną *Elodea canadensis* Michx., która naturalnie występuje w wodach na odcinku rzeki, który został objęty badaniami. Biomonitoring prowadzono między 1,2 a 3,8 kilometrem rzeki. Z każdego miejsca pomiarowego pobrano 5 zintegrowanych próbek biomasy roślinnej oraz po 5 próbek wody. Próbki były pobierane około 50 cm od linii brzegowej rzeki. Lokalizację punktów pomiarowych przedstawiono na mapie na rysunku 2, których krótką charakterystyką zaprezentowano w tabeli 1.

Pobrane próbki roślin oczyszczono z zanieczyszczeń mechanicznych, przepłukano wodą zdemineralizowaną i suszono w temperaturze 323 K. Tak przygotowane próbki o masie 0,4 g s.m (s.m. – sucha masa) poddano procesowi mineralizacji w mineralizatorze mikrofalowym Speedwave Four firmy BERGHOF. W zmineralizowanych próbkach oznaczono stężenia metali: Mn, Fe, Cu, Zn, Cd i Pb metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (AAS), wykorzystując aparat iCE 3000 firmy Thermo Electron Corporation (USA). Próbki wody, w których oznaczano metale ciężkie, były przenieszone na układ filtracyjny, a następnie były zakwaszane 1 cm<sup>3</sup> stężonego kwasu azotowego (V).



Rys. 2. Lokalizacja miejsc pomiarowych na rzece Czarnka

Tabela 1. Charakterystyka miejsc pomiarowych

Numer miejsca pomiarowego	Opis miejsc pomiarowych
1	przy skrzyżowaniu dróg gruntowych
2	tereny rolnicze
3	przy remontowanym przejeździe kolejowym
4	tereny rolnicze
5	przy kopalni żwiru i piasku
6	wśród zabudowań mieszkalnych, przy drodze osiedlowej
7	punkt przy przejeździe kolejowym

W tabeli 2 podano granice wykrywalności oraz granice oznaczalności metali ciężkich, charakteryzujące spektrometr iCE 3500 [7]. Do kalibrowania aparatu wykorzystano wzorce firmy ANALYTIKA Ltd. (CZ).

Tabela 2. Granice wykrywalności (*IDL*) oraz granice oznaczalności (*IQL*) charakteryzujące spektrometr iCE 3500 [mg/dm<sup>3</sup>]

Metal	IDL	IQL
Mn	0,0016	0,030
Fe	0,0043	0,060
Cu	0,0045	0,033
Zn	0,0033	0,010
Cd	0,0028	0,013
Pb	0,0130	0,070

W tabeli 3 przedstawiono stężenia metali ciężkich oznaczonych w certyfikowanych materiałach referencyjnych BCR-414 *plankton* i BCR-482 *lichen*, wytwarzanych przez *Institute for Reference Materials and Measurements, Belgium*.

Tabela 3. Porównanie zmierzonych i certyfikowanych wartości stężeń analitów w BCR-414 *plankton* i BCR-482 *lichen*

Metal	BCR-414 <i>plankton</i>		AAS		Dev. **
	Stężenie	± Niepewność	Średnia	± SD *	
	[mg/kg s.m.]				[%]
Mn	299	12	284	13	-5,0
Fe	1,85	0,19	1,79	0,20	-3,2
Cu	29,5	1,3	28,4	1,6	-3,7
Zn	112	3	107	3	-4,5
Cd	0,383	0,014	n.d	n.d	n.d
Pb	3,97	0,19	3,75	0,21	-5,5
Metal	BCR-482 <i>lichen</i>		AAS		Dev. **
	Stężenie	± Niepewność	Średnia	± SD *	
	[mg/kg s.m.]				[%]
Mn	33,0	0,5	31,7	0,68	-3,9
Fe	804	160	n.d.	n.d.	n.d.
Cu	7,03	0,19	6,63	0,17	-5,7
Zn	100,6	2,2	95,1	2,3	-5,5
Cd	0,56	0,02	0,53	0,03	-5,3
Pb	40,9	1,4	38,2	1,0	-6,6

\* - odchylenie standardowe

\*\* - względna różnica pomiędzy stężeniem zmierzonym i certyfikowanym  $100\% \cdot (c_z - c_c) / c_c$

n.d. – nie oznaczano

## 4. WYNIKI BADAŃ BIOMONITORINGOWYCH

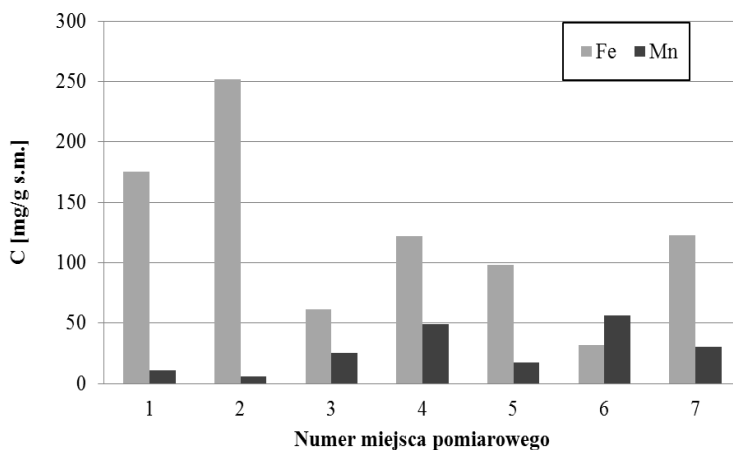
W tabeli 4 zebrano średnie wartości stężeń metali ciężkich obecnych w wodach rzeki Czarnka.

Tabela 4. Stężenia metali ciężkich w wodzie rzeki Czarnka [mg/l]

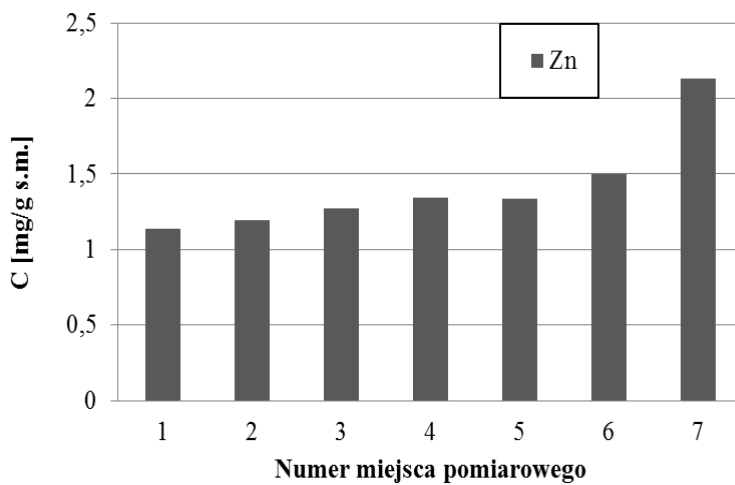
Miejsce pomiarowe	Pb	Cd	Zn	Cu	Fe	Mn
1	< 0,070	< 0,013	0,015	< 0,033	0,409	< 0,020
2	< 0,070	< 0,013	0,015	< 0,033	0,444	< 0,020
3	< 0,070	< 0,013	0,018	< 0,033	0,255	< 0,020
4	< 0,070	< 0,013	0,018	< 0,033	0,336	0,032
5	< 0,070	< 0,013	0,019	< 0,033	0,317	0,025
6	< 0,070	< 0,013	0,021	< 0,033	0,306	0,034
7	< 0,070	< 0,013	0,015	< 0,033	0,274	< 0,020

## 4.1. INTERPETACJA WYNIKÓW BADAŃ

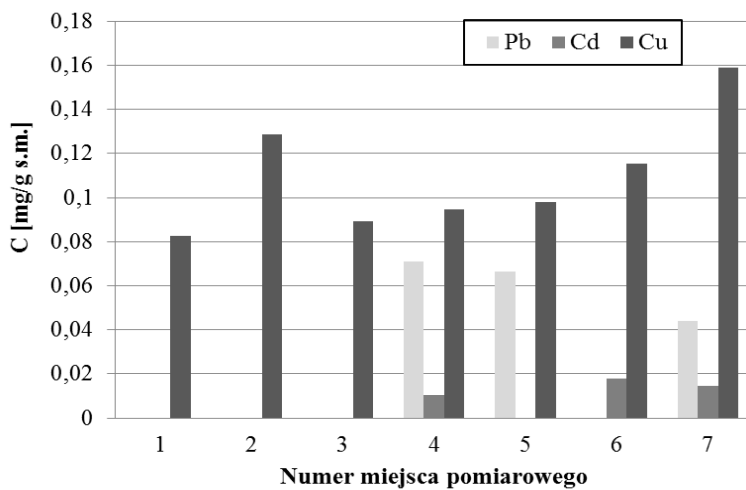
Średnie wartości stężeń metali ciężkich w zebranych próbkach *Elodea canadensis* Michx. przedstawiono w formie graficznej na wykresach na rysunkach 3–5.



Rys. 3. Zawartość żelaza i manganu w próbkach *Elodea canadensis* Michx. pobranej z rzeki Czarnka



Rys. 4. Zawartość cynku w próbkach *Elodea canadensis* Michx. pobranej z rzeki Czarna



Rys. 5. Zawartość miedzi, kadmu i ołowiu w próbkach *Elodea canadensis* Michx. pobranej z rzeki Czarna

W zbadanych próbkach wody pobranej z rzeki Czarnka stwierdzono stężenia Pb, Cd i Cu poniżej granicy oznaczalności stosowanej metody analitycznej. Oznaczono natomiast stężenia Fe i Mn, a otrzymane wyniki pokrywają się z danymi otrzymanymi z biomonitoringu pasywnego. Największe stężenia Fe oznaczono w miejscu pomiarowym 1 i 2, a Mn w miejscach 4 i 6.

Analiza średnich stężeń metali ciężkich zakumulowanych w biomacie roślinnej wskazuje, że w miarę oddalania się wraz z nurtem rzeki z terenów leśnych i rolniczych w kierunku terenów zurbanizowanych w pobranych próbkach zwiększa się stężenie Zn i Cu. W miejscach o charakterze rolniczym i zurbanizowanym oznaczonych numerami 4, 6 i 7 oznaczono kadm, natomiast w miejscach 4, 5 i 7 ołów. Punkt numer 5 położony jest obok działającej kopalni żwiru i piasku, natomiast punkt numer 7 koło często użytkowanej linii kolejowej. W pozostałych punktach pomiarowych stężenia kadmu i ołowiu były mniejsze od granicy oznaczalności stosowanej metody analitycznej. Wyniki przeprowadzonych badań są zbieżne z danymi uzyskanymi w ramach monitoringu klasycznego, prezentowanymi w raportach dotyczących stanu wód powierzchniowych w województwie opolskim. Wody rzeki Czarnka zaliczane są do wód o złym stanie ekologicznym [15, 16]. Głównym zagrożeniem dla tego ekosystemu są ścieki komunalne, działająca nieopodal kopalnia żwiru i piasku wraz z intensywnym transportem kopalin drogami gruntowymi wzdłuż rzeki oraz przecinające rzekę szlaki komunikacyjne (drogowe i kolejowe).

## 5. PODSUMOWANIE

W badaniach zanieczyszczenia wód powierzchniowych m.in. metalami ciężkimi coraz częściej wykorzystywany jest monitoring biologiczny. Jego główne zalety to prostota i niski koszt pobierania materiału do badań oraz możliwość oznaczenia metali ciężkich pomimo ich niewielkiego stężenia w wodzie. Otrzymane wyniki badań pozwoliły na wskazanie potencjalnych źródeł zanieczyszczeń badanego ekosystemu wodnego. Zanieczyszczenie metalami ciężkimi spowodowane jest prawdopodobnie przez ścieki komunalne, działającą kopalnię żwiru oraz intensywny transport. Możliwym źródłem zanieczyszczeń jest także dopływający do badanej rzeki ciek wodny, który przepływa obok terenów przemysłowych, wzdłuż linii kolejowej. Przeprowadzone badania biomonitoringowe (metoda pasywna) dowiodły, że roślina wodna *Elodea canadensis* Michx. może z powodzeniem być wykorzystywana do oceny zanieczyszczenia ekosystemów wodnych metalami ciężkimi.

*Badania prowadzono w ramach projektu: Stypendia doktoranckie – inwestycja w kadre naukową województwa opolskiego współfinansowanego przez UE w ramach EFS.*

## LITERATURA

- [1] BARAŃSKA B., BARBARUK G., STEMPLEWSKA S., WRÓBEL M., WYLĘGAŁA L., *Stan środowiska w Opolu i powiecie Opolskim*, Wojewódzki Inspektorat Środowiska w Opolu, Opole 2007.
- [2] BARAŃSKA B., SOBOLEWSKA A., STEMPLEWSKA S., WRÓBEL M., WYLĘGAŁA L., ZGOLAK P., ZIMOLONG Z., KARCZYŃSKA E., *Stan Środowiska w Województwie Opolskim w Roku 2013*, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Opole 2014.
- [3] BURADA A., TOPA C.A., GEORGESCU L.P., TEODOROF L., NASTASE C., SECELEANU-ODOR D., ITICESCU C., *Heavy Metals Environment Accumulation in Somova – Parche Aquatic Complex from the Danube Delta Area*, Revista de Chimie – Bucharest, 2015, Vol. 66, No. 1, 48–54.
- [4] CHELMICKI W., *Woda – zasoby, degradacja, ochrona*. PWN, Warszawa 2002.
- [5] FORMICKI G., *Metale ciężkie w środowisku wodnym: właściwości toksyczne, biologiczne, dostępność i kumulacja w tkankach zwierząt*. Wydawnictwo Nauk Uniwersytetu Pedagogicznego w Krakowie, Kraków 2010.
- [6] GRUDNIK Z.M., GERM M., *Myriophyllum spicatum and Najas marina as Bioindicators of Trace Element Contamination in Lakes*, Journal of Freshwater Ecology, 2010, Vol. 25, No. 3, 421–426.
- [7] Instrukcja obsługi aparatu AAS iCE 3000 firmy Thermo Scientific. Spectro-Lab, Warszawa 2013.
- [8] KASTRATOVIĆ V., KRIVOKAPIC S., BIGOVIĆ M., ĐUROVIĆ D., BLAGOJEVIĆ N., *Bioaccumulation and translocation of heavy metals by Ceratophyllum demersum from the Skadar Lake, Montenegro* Journal of the Serbian Chemical Society, 2014, Vol.79, No. 11, 1445–1460.
- [9] MUNTEANU V., MUNTEANU G., *Biomonitoring of mercury pollution: A case study from the Dniester River*, Ecological Indicator, 2007, Vol. 7, 489–496.
- [10] ROBINSON B., KIM N., MARCHETTI M., MONI CH., SCHROETER L., VAN DEN DIJSSEL C., ET AL., *Arsenic hyperaccumulation by aquatic macrophytes in the Taupo Volcanic Zone, New Zealand*, Environmental and Experimental Botany, 2006, Vol. 58, 206–215.
- [11] SEKABIRA K., ORIGA H.O., BASAMBA T.A., MUTUMBA G., KAKUDIDI E., *Application of algae in biomonitoring and phytoextraction of heavy metals contamination in urban stream water*, International Journal of Environmental Science and Technology, 2011, Vol. 8, No. 1, 115–128.
- [12] THIÉBAUT G., GROSS T., GIERLINSKI P., BOICHÉ A., *Accumulation of metals in Elodea canadensis and Elodea nuttallii: Implications for plant–macroinvertebrate interactions*, Science of The Total Environment, 2010, Vol. 408, No. 22, 5499–5505.
- [13] WARDECKI W., *Bioanalitika w ocenie zanieczyszczenia środowiska*, Centrum Doskonałości Analityki i Monitoringu Środowiska CEEAM, Gdańsk 2004.
- [14] YABANLI M., YOZUKMAZ A., SEL F., *Heavy Metal Accumulation In the Leaves, Stem and Root of the Invasive Submerged Macrophyte Myriophyllum spicatumL. (Haloragaceae): An Example of Kadın Creek (Mugla,Turkey)*, Brazilian Archives of Biology and technology, 2014, Vol. 57, No. 3, 434–440.
- [15] ZHANGA M., CUIB L., SHENGA L., WANG Y., *Distribution and enrichment of heavy metals among sediments, water body and plants in Hengshuihu Wetland of Northern China*, Ecological Engineering, 2009, Vol. 3, No. 5, 563–569.

- [16] ZHANG H., CUI B., XIAO R., ZHAO H., *Heavy metals in water, soils and plants in riparian wetlands in the Pearl River Estuary, South China*, *Procedia Environmental Sciences*, 2010, Vol. 2, 1344–1354.
- [17] ZRNČIĆ S., ORAIĆ D., ČALETA M., MIHALJEVIĆ Ž., ZANELLA D., BILANDŽIĆ N., *Biomonitoring of heavy metals in fish from the Danube River*, *Environmental Monitoring and Assessment*, 2013, Vol. 185, 1189–1198.

#### ELODEA CANADENSIS MICHX AS A BIOMARKER OF CONTAMINATION OF SURFACE WATER WITH HEAVY METALS

Biomonitoring studies of heavy metal pollution of the river Czarnek were carried out using passive method with a water plant *Elodea canadensis* Michx.. Czarnek river is a right tributary of the Odra river. The test section of the river is located in Groszowice in Opole (south-western Poland). In the plant samples were determined concentrations of Mn, Fe, Cu, Zn, Cd and Pb using atomic absorption spectrometry (AAS). It was found that water is contaminated with heavy metals, which can be derived from municipal wastewater, a nearby gravel pit and routes. The section of river flowing through urban areas turned out to contain lead and cadmium. The study confirmed the validity of using *Elodea canadensis* Michx. water plants in the passive biomonitoring of water contaminated with heavy metals.



Aleksandra KRZYWICKA, Anna KWARCIAK-KOZŁOWSKA\*

## **WPLYW REAKCJI FOTO-FENTONA NA TOKSYCZNOŚĆ ŚCIEKÓW KOKSOWNICZYCH**

W pracy zaprezentowano wyniki testu toksyczności wykorzystującego jednokomórkowe glony. Test hamowania wzrostu glonów przeprowadzono na próbkach ścieków koksowniczych uzyskanych po poddaniu ich działaniu odczynnikami Fentona ( $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) wraz z dodatkowym naświetlaniem źródłem promieniowania ultrafioletowego. Przebadano dwie dawki jonów żelaza oraz cztery dawki nadtenku wodoru we wszystkich kombinacjach.

### 1. WSTĘP

Polska jest jednym z największych producentów i eksporterów koksu w Unii Europejskiej. Krajowa produkcja realizowana jest przez 7 zakładów posiadających w sumie 25 baterii koksowniczych. Pomimo czasowego zmniejszenia zapotrzebowania głównego odbiorcy koksu – hut stali i tym samym spadku koniunktury, perspektywy rozwoju koksownictwa wskazują na zwiększenie produkcji w przyszłości. Prognozy z 2012 roku mówiły o 7,7% wzroście zdolności produkcyjnej koksowni znajdujących się na terenie Polski [19]. Z funkcjonowaniem koksowni wiążą się różnorodne oddziaływania na środowisko naturalne.

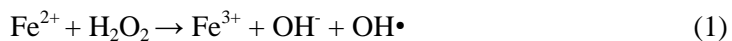
Procesowi przetwarzania węgla w koks towarzyszy powstawanie wód zużytych. Ścieki koksownicze obejmują wody o różnym pochodzeniu, z czego znaczny udział stanowi woda pogazowa powstająca jako skutek procesów zachodzących w baterii koksowniczej. Podczas działania wysokiej temperatury na wsad węglowy następuje wydzielenie z niego gazu systematycznie odprowadzanego do odbieralnika. Surowy gaz koksowniczy poddawany jest kondensacji i chłodzeniu do wody pogazowej (amoniakalnej). Jego składniki stanowią cenny surowiec wykorzystywany w różnych gałę-

---

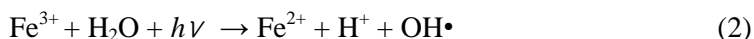
\* Politechnika Częstochowska, Instytut Inżynierii Środowiska, ul. Brzeźnicka 60a, 42-200 Częstochowa, [aleksandra.krzyw@gmail.com](mailto:aleksandra.krzyw@gmail.com).

ziach przemysłu. Z wody pogazowej uzyskanej z kondensacji i chłodzenia gazu wydziela się kondensat wodno-smołowy, odzyskuje się węglowodory. Ponadto oczyszcza się wodę amoniakalną, której ostatecznym przeznaczeniem jest jej wykorzystanie do procesu gaszenia koksu. Ścieki koksownicze charakteryzują się wysokimi wartościami wybranych wskaźników zanieczyszczeń [13]. Ze względu na znaczną zawartość związków organicznych (fenol, toluen, benzen, WWA – wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne) jak i nieorganicznych (cyjanki, rodanki, amoniak, siarczki) ścieki te zaliczane są do ścieków stwarzających problemy w konwencjonalnym biologicznym oczyszczaniu. Występujące w ich składzie substancje mogą wykazywać działania toksyczne, w tym mutagenne i kancerogenne. Aktualne polskie ustawodawstwo nie reguluje problemu toksyczności ścieków [9]. Przy określaniu jakości ścieków brane są pod uwagę jedynie wybrane parametry, informujące o ilościowej zawartości pewnych substancji określanych tu zanieczyszczeniami. Natomiast w celu określenia ewentualnego wpływu ścieków na odbiornik naturalny, a zwłaszcza na organizmy w nim bytujące niezbędne jest zbadanie efektów toksycznych, jakie te ścieki mogą wywołać [6, 8]. Do badania toksyczności próbek ścieków służą testy toksyczności. Podstawą ich działania jest obserwowanie widocznego efektu, jaki obecne w próbce substancje toksyczne wywierają na wrażliwe organizmy żywe. Stosowanie biologicznych metod oczyszczania dla ścieków toksycznych, może skutkować całkowitym ich zahamowaniem lub nieodwracalnymi zmianami w biocenozie biorącej udział w procesie oczyszczania [5, 8]. Jednym z rozwiązań problemu toksyczności ścieków koksowniczych jest poddawanie surowych ścieków szeregowi procesów takich jak: usunięcie zanieczyszczeń stałych, ekstrakcja fenolu, usunięcie amoniaku. Efektem jest zmniejszenie stopnia ich zanieczyszczenia do poziomu pozwalającego skierować je na biologiczną część oczyszczalni ścieków [12].

Obiecujące w dziedzinie oczyszczania ścieków przemysłowych wydają się zaawansowane metody utleniania zanieczyszczeń (ang. AOPs-Advanced Oxidation Processes). Pojęcie aktywności w tym przypadku odnosi się do powstających różnymi sposobami rodników wykazujących znaczną aktywność chemiczną, w tym wysoki potencjał utleniający. Pojawiające się reaktywne rodniki w mieszaninie reakcyjnej są w stanie atakować wiązania w cząsteczkach pierścieniowych związków aromatycznych prowadząc do ich rozpadu i często inicjując reakcję łańcuchową [1]. Reakcja foto-Fentona ( $UV/Fe_2+/H_2O_2$ ) jest reakcją fotochemiczną, co oznacza, że kluczowym czynnikiem decydującym o skuteczności jest promieniowanie elektromagnetyczne. Niezbędny do zainicjowania omawianej reakcji utleniania jest odczynnik Fentona, czyli sól żelazawa, rzadziej żelazowa oraz nadtlenek wodoru. Oba składniki stosowane są w różnych proporcjach, najczęściej wyznaczanych doświadczalnie. Mechanizm reakcji nie jest do końca poznany. Jedną z teorii mówi, że reakcja sprowadza się do tworzenia rodników hydroksylowych  $OH\cdot$  z cząsteczek nadtlenu wodoru. Poniższe wzory (1) i (2) ilustrują tę reakcję [4, 18].



Jony żelaza pełnią tu rolę dawcy elektronów, przy czym same ulegają utlenieniu. Z czasem dochodzi do wyczerpania źródła jonów żelaza (II) i reakcja utleniania ulega zahamowaniu bez możliwości regeneracji reagentów. Z kolei w reakcji foto-Fentona wspomaganą obecnością źródła promieniowania, zwłaszcza z zakresu długości fali odpowiadającej UV-C, dochodzi do fotokatalitycznej regeneracji utlenianego żelaza.



Ponadto reakcja ta jest źródłem dodatkowych rodników hydroksylowych [18]. Na efektywność procesu foto-Fentona wpływa kilka czynników: dawka reagentów, czas reakcji, odczyn, temperatura, moc lampy, długość fali. Ze względu na specyfikę reakcji fotochemicznych, wciąż nie zdołano ujednoczyć wymagań procesowych reakcji foto-Fentona dla różnych rodzajów substratów [3, 10, 11].

## 2. METODYKA

Substrat do badań stanowiły surowe ścieki koksownicze poddane mechanicznemu usunięciu substancji stałych i smołowych. Dokonano charakterystyki przedmiotowych ścieków przed poddaniem ich działaniu reakcji zaawansowanego utleniania. Oznaczenia analityczne wykonywano zgodnie z metodyką podawaną przez Hermanowicz i in [7]. Uzyskana charakterystyka przedstawiona została w tabeli 1.

Tabela 1. Charakterystyka ścieków surowych

Wskaźnik (jednostka)	Wartość	Wartość dopuszczalna przez rozporządzenie [16]
ChZT, chemiczne zapotrzebowanie na tlen, (mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> )	6500	250
BZT <sub>5</sub> , pięciodniowe biochemiczne zapotrzebowanie na tlen, (mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> )	180	30
Odczyn, (pH)	8,98	6,50–9,00
OWO, ogólny węgiel organiczny, (mg C/dm <sup>3</sup> )	2590	30
Azot całkowity (mg N/dm <sup>3</sup> )	1600	10
Bardzo wysoka ostra toksyczność (wobec glonów)		brak

Ścieki surowe charakteryzowały się wysokimi wartościami podstawowych wskaźników, nawet kilkukrotnie przekraczającymi wartości dopuszczalne do zrzutu do odbiorników naturalnych. Ścieki wykazywały bardzo niską podatność na biologiczną

degradację. Z tego względu uzasadnione było podjęcie problemu ich wstępnego oczyszczenia.

Reakcję foto-Fentona przeprowadzono w reaktorach o pojemności czynnej  $0,5 \text{ dm}^3$ , w których zanurzony był żarnik będący źródłem promieniowania ultrafioletowego. Do ścieków dodawano kolejno oba składniki odczynnika Fentona. Po dodaniu pierwszego z nich – siarczanu (VI) żelaza (II) zawartość reaktorów mieszano w celu rozpuszczenia soli. Następnie dodawano stopniowo roztwór nadtlenu wodoru. W doświadczeniu wykorzystano dwie dawki jonów żelaza:  $10 \text{ g/dm}^3$  oraz  $2,5 \text{ g/dm}^3$ . Dla każdej dawki żelaza przebadano cztery dawki nadtlenu wodoru. Ilość nadtlenu wodoru zwiększała się w postępie geometrycznym o  $q=2$ , przy wyjściowej ilości odpowiadającej 1:2,5 (ChZT:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Po dodaniu reagentów załączano źródło światła i rozpoczynano właściwy proces trwający 60 minut. Zawartość reaktorów mieszano oraz napowietrzano. W celu zakończenia reakcji mieszaninę neutralizowano do wartości pH odpowiadającej wartości dopuszczalnej wyznaczonej przez rozporządzenie. Następnie po godzinie sedimentacji wytrąconego osadu ciecz nadosadową dekantowano i przesączano.

Otrzymane próbki ścieków po reakcji foto-Fentona zostały użyte do wykonania testu hamowania wzrostu jednokomórkowych glonów *Chlorella vulgaris* zgodnie z wytycznymi OECD [14]. Test polegał na inkubacji glonów przez przyjęty czas 72 godzin w badanych próbkach ścieków. Próbkę kontrolną stanowiła hodowla na czystej pożywce rekomendowanej przez OECD. W odstępach dwudziestoczterogodzinnych mierzono gęstość biomasy komórkowej poprzez zliczanie komórek pod mikroskopem przy użyciu komory Thoma. Po wykonaniu testów przesiewowych na próbkach nierozcieńczonych wykonano szereg pięciu rozcieńczeń próbek w malejącym postępie geometrycznym. Przeprowadzono właściwy test mierząc gęstość komórek inkubowanych w poszczególnych stężeniach. Porównano szybkości wzrostu glonów ( $\mu$ ) dla każdego rozcieńczenia ścieków i obliczono procent zahamowania szybkości wzrostu glonów.

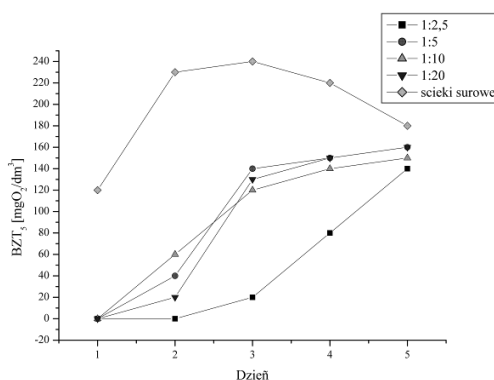
Następnie wyliczono wartość  $E_rC_{50}$  (0–72h) jako stężenie efektywne ścieków, powodujące pięćdziesięcioprocentową inhibicję szybkości wzrostu glonów po czasie 72 godzin korzystając z linii regresji, których równania wyliczono dla każdej próbki. Uzyskane wartości  $E_rC_{50}$  (0–72h) przeliczono na jednostki toksyczności (TU) i przyporządkowano do odpowiedniej klasy toksyczności zgodnie z klasyfikacją Persoone i in [8, 15].

W celu pokazania zmian toksyczności pod wpływem reakcji foto-Fentona, oprócz testu hamowania wzrostu glonów, wykorzystano oznaczenie wartości pięciodobowego biochemicznego zapotrzebowania na tlen. Oznaczenie BZT<sub>5</sub> wykonano za pomocą zestawów OXI Top WTW.

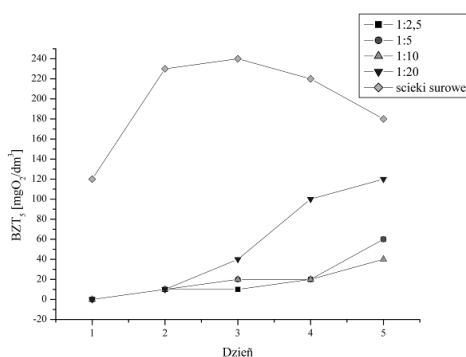
## 3. WYNIKI I DYSKUSJA

Kształt krzywej BZT zależy od wielu czynników, w tym od zawartości w ściekach substancji o charakterze toksycznym. Proces oznaczania biochemicznego zapotrzebowania na tlen oparty jest na aktywności metabolicznej żywych mikroorganizmów. Stąd obecność substancji toksycznych w ściekach może zakłócić przebieg procesu biologicznego utleniania substancji. Wyniki uzyskane po przeprowadzeniu oznaczenia biochemicznego zapotrzebowania na tlen w ciągu pięciu dni przedstawiono na dwóch wykresach (rys.1a i 1b). W porównaniu do krzywej BZT<sub>5</sub> ścieków surowych, w obu przypadkach kształt krzywych nie odpowiada prawidłowemu.

a)



b)

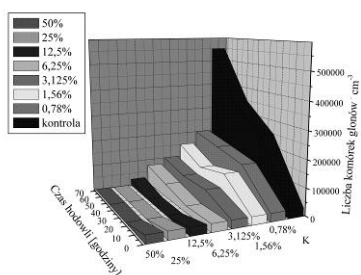


Rys. 1. Zależność wartości BZT<sub>5</sub> od czasu oznaczenia dla: a) 2,5 g/dm<sup>3</sup> żelaza; b) 10 g/dm<sup>3</sup> żelaza. Ilości nadtlenku wodoru jednakowe w obu przypadkach

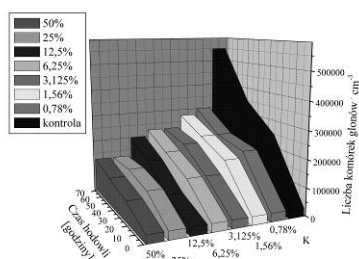
Na podstawie kształtu krzywej dla ścieków surowych (rys. 1a i 1b) można przypuszczać, że nie wykazują one działania toksycznego wobec organizmów osadu czynnego biorących aktywny udział w biologicznym utlenianiu.

Zauważono, że niezależnie od ilości dodawanego żelaza zastosowanie odczynnika Fentona z promieniowaniem ultrafioletowym powoduje opóźnienie rozpoczęcia procesu biologicznego utleniania przez organizmy w porównaniu do ścieków surowych. Świadczy o tym widoczna lag-faza, czyli faza zastoju. Wydłużona faza lag, dobrze widoczna na rys. 1b świadczy o trudności zaadaptowania się metabolizmu mikroorganizmów osadu czynnego do substancji toksycznych obecnych w próbce. Czterokrotne zwiększenie ilości żelaza wprowadzanego do próbki poddawanej reakcji foto-Fentona (rys. 1b) wydaje się wywierać bardziej toksyczny efekt. Zauważono hamujący wpływ stosowania odczynnika Fentona zawierającego mniejszą dysproporcję ilości reagentów. Pozwala to przypuszczać, że na podatność ścieków na biologiczną degradację po zastosowaniu silnie utleniającej mieszaniny wraz z promieniowaniem ultrafioletowym ma wpływ ilość dodawanego żelaza.

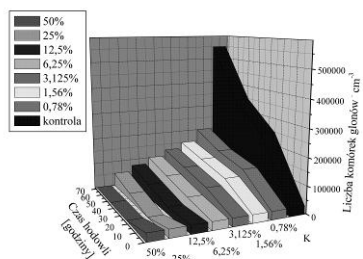
Test hamownia wzrostu glonów pozwolił wyznaczyć stężenia próbek powodujące obserwowalny efekt przejawiający się w 50% zahamowaniu przyrostu liczby komórek. Krzywe prezentujące przyrost biomasy glonów w czasie prowadzenia procesów przedstawiono na rys. 2 a-h. Ze względu na krótki czas prowadzenia inkubacji, kształt krzywych wzrostu nie odpowiada kształtowi typowej krzywej przyrostu biomasy. W najczęściej spotykanej krzywej wzrostu mikroorganizmów wyróżnić można fazę wzrostu logarytmicznego podczas której liczba komórek glonów wzrasta w postępie logarytmicznym. Kolejną fazą jest spoczynek oraz faza zamierania, która wskazuje na wyczerpywanie się substancji odżywczych w pożywce, towarzyszące temu nagromadzenie metabolitów i powolne zmniejszenie szybkości przyrostu biomasy.



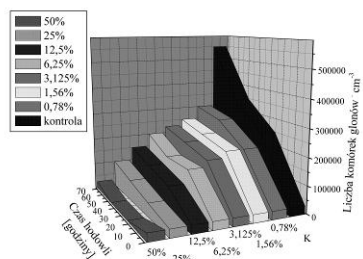
a)



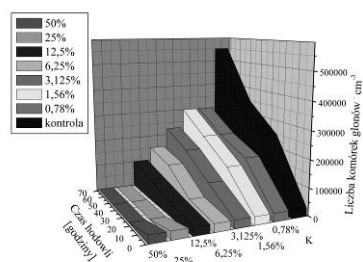
b)



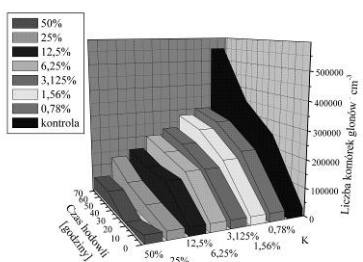
c)



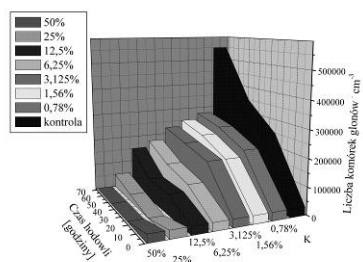
d)



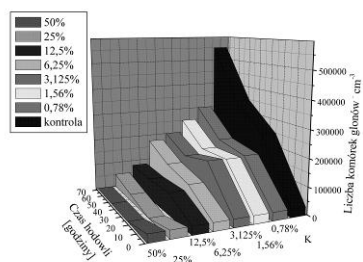
e)



f)



g)

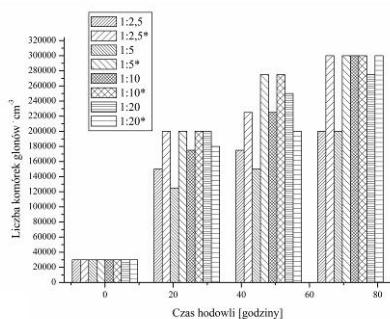


h)

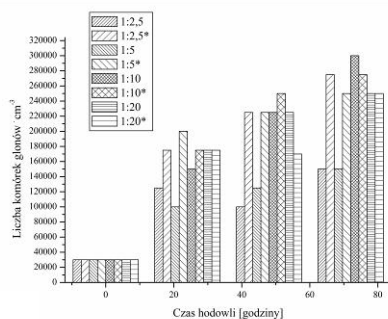
Rys. 2. Krzywe wzrostu biomasy: a) Ilość nadtlenuku wodoru 1:2,5 ChZT:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; ilość żelaza 10 g/dm<sup>3</sup>; b) Ilość nadtlenuku wodoru 1:2,5 ChZT:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; ilość żelaza 2,5 g/dm<sup>3</sup>; c) Ilość nadtlenuku wodoru 1:5 ChZT:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; ilość żelaza 10 g/dm<sup>3</sup>; d) Ilość nadtlenuku wodoru 1:5 ChZT:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; ilość żelaza 2,5 g/dm<sup>3</sup>; e) Ilość nadtlenuku wodoru 1:10 ChZT:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; ilość żelaza 10 g/dm<sup>3</sup>; f) Ilość nadtlenuku wodoru 1:10 ChZT:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; ilość żelaza 2,5 g/dm<sup>3</sup>; g) Ilość nadtlenuku wodoru 1:20 ChZT:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; ilość żelaza 10 g/dm<sup>3</sup>; h) Ilość nadtlenuku wodoru 1:20 ChZT:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; ilość żelaza 2,5 g/dm<sup>3</sup>

W kilku przypadkach (rys. 2a, 2c, 2e, 2g) wyraźnie zaznaczona była faza początkowego zastoju, co podyktowane było koniecznością zaadaptowania się organizmu testowego do nowego medium. Zauważono, że kształt krzywych przyrostu biomasy

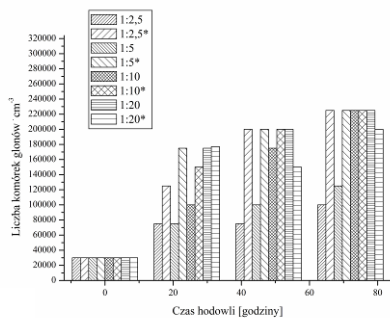
stawał się zbliżony do standardowego w przypadku stosowania odczynnika Fentona zawierającego mniejszą dawkę żelaza (rys. 2b, 2d, 2f, 2h). W tych przypadkach możliwe było wyróżnienie fazy wzrostu logarytmicznego i fazę stacjonarną. Dla lepszego zobrazowania wpływu dawek reagentów odczynnika Fentona na wzrost jednokomórkowych glonów, na poniższych wykresach (rys. 3 a-g) przedstawiono gęstości komórek dla różnych dawek reagentów w czasie. Każdy z wykresów dotyczy innego rozcieńczenia próbek.



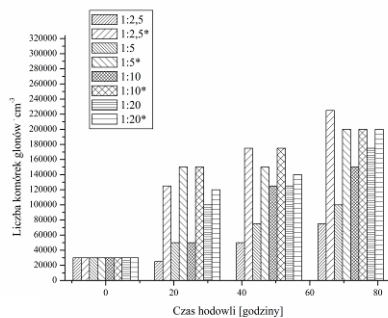
a)



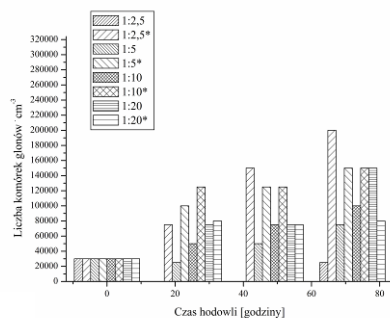
b)



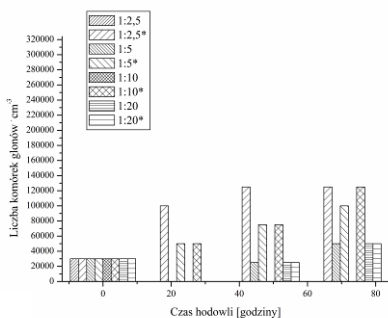
c)



d)

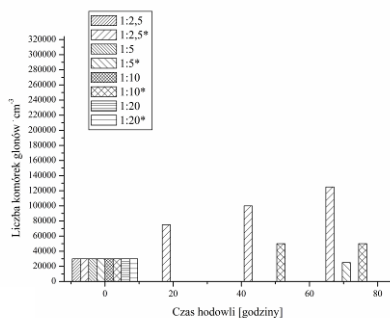


e)



f)

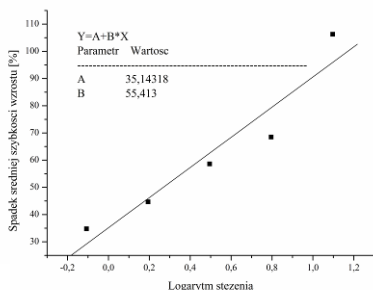




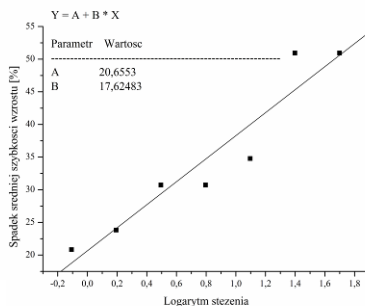
g)

Rys. 3. Wpływ dawek reagentów na przyrost biomasy dla różnych stężeń próbek: a) 0,78%, b) 1,58%, c) 3,125%; d) 6,25%; e) 12,5%; f) 25%; g) 50%. Gwiazdką oznaczono przypadki użycia niższej dawki żelaza

Wyraźnie widać, że mniejsze zahamowanie wzrostu glonów uzyskano dla próbek powstałych po procesie zużywającym mniejsze ilości żelaza. Graficzna prezentacja zależności stężenie-efekt została przedstawiona na rysunkach od 4a do 4h.

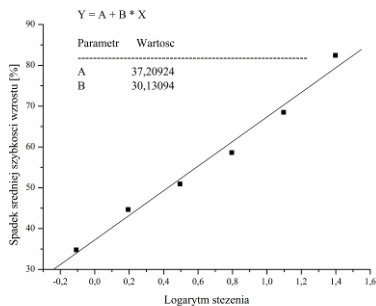


a)

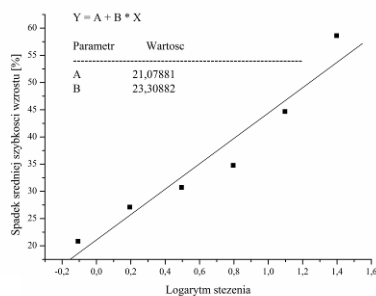


b)

Rys. 4 (a-b). Zależność stężenie-efekt dla 1:2,5 ChZT:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Dawki żelaza: a) 10 g/dm<sup>3</sup>; b) 2,5 g/dm<sup>3</sup>

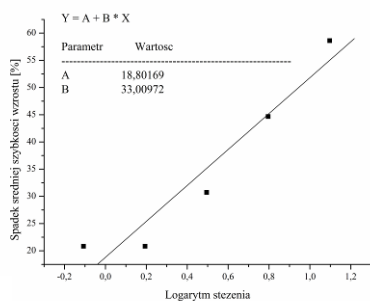


c)

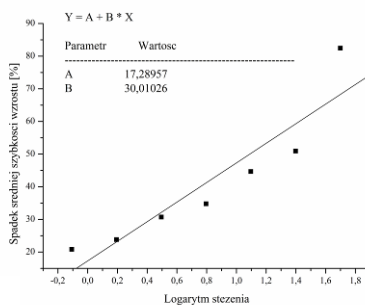


d)

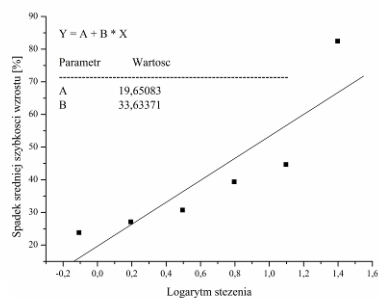
Rys. 4 (c-d). Zależność stężenie-efekt dla 1:5 ChZT:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Dawki żelaza: c) 10 g/dm<sup>3</sup>; d) 2,5 g/dm<sup>3</sup>



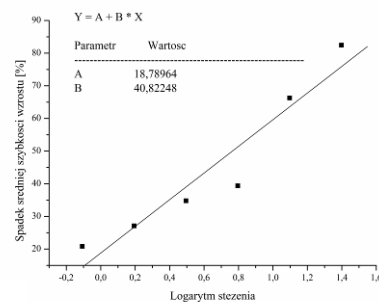
e)



f)

Rys. 4 (e-f). Zależność stężenie-efekt dla 1:10 ChZT:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Dawki żelaza: e) 10 g/dm<sup>3</sup>; f) 2,5 g/dm<sup>3</sup>

g)



h)

Rys. 4 (g-h). Zależność stężenie-efekt dla 1:20 ChZT:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Dawki żelaza: g) 10 g/dm<sup>3</sup>; h) 2,5 g/dm<sup>3</sup>

Na podstawie powyższych wykresów obliczono wartości ErC<sub>50</sub> (0–72h). Wartości efektywnych stężeń zgodnie z przyjętą metodyką przeliczono na jednostki toksyczności i odpowiednio sklasyfikowano. Wartości efektywnych stężeń powodujących zahamowanie wzrostu glonów w 50% oraz odpowiadające im jednostki toksyczności wraz z opisem klasyfikacyjnym umieszczono w tabeli 2.

Tabela 2. Toksyczność ścieków po procesie foto-Fentona

ChZT:H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Dawka żelaza (g/dm <sup>3</sup> )	EC <sub>50</sub> (%)	Wartość TU	Klasyfikacja toksyczności
1:2,5	2,5	40,84	2,45	Ostra toksyczność
	10	1,87	53,47	Wysoka ostra toksyczność
1:5	2,5	18,23	5,48	Ostra toksyczność
	10	2,71	36,9	Wysoka ostra toksyczność
1:10	2,5	12,59	7,94	Ostra toksyczność
	10	8,70	11,49	Wysoka ostra toksyczność
1:20	2,5	14,00	7,14	Ostra toksyczność
	10	7,63	13,11	Wysoka ostra toksyczność
- (ścieki surowe)	-	0,20	500	Bardzo wysoka ostra toksyczność

Przeprowadzone doświadczenie pozwala jasno stwierdzić, że poddanie ścieków koksowniczych reakcji foto-Fentona powoduje obniżenie ich toksyczności (tabela 2). Jednak wciąż są to ścieki wykazujące znaczną toksyczność względem jednokomórkowych glonów. Zauważono wyraźny wpływ ilości dodawanych reagentów wchodzących w skład odczynnika Fentona na toksyczność próbek. Zaobserwowano odmienne zależności pomiędzy efektywnym stężeniem próbek a ilością dodawanego żelaza. Generalnie im mniej wykorzystano w odczynniku Fentona żelaza (rys. 4b, 4d, 4f, 4h), tym uzyskano wyższe stężenie efektywne próbek, czyli niższą toksyczność. Ośmiokrotnie większa dawka nadtlenu wodoru przy  $2,5 \text{ g/dm}^3$  żelaza (rys. 4h w porównaniu do 4b) powodowała zwiększenie toksycznego efektu prawie trzykrotnie. Przypuszcza się, że mogło być to spowodowane obecnością w próbce znacznych ilości nieprzereagowanego nadtlenu wodoru, wykazującego bezpośrednio działanie toksyczne. Z kolei taka sama dawka nadtlenu wodoru przy większej ilości żelaza (rys. 4g) wywołała odwrotny efekt. W ten sposób uzyskano próbkę wykazującą czterokrotnie niższy efekt toksyczny (tabela 2). Podobne zależności obserwowano dla pozostałych dawek nadtlenu wodoru. Analizując mechanizm reakcji rodnikowych stanowiących istotę zaawansowanego utleniania należy przypuszczać, że toksyczny efekt tych procesów może być powodowany pojawieniem się w ściekach pośrednich produktów utleniania [2]. Z kolei obniżenie toksyczności może świadczyć o rozkładzie związków refrakcyjnych do prostszych, lecz w dalszym ciągu mogących wywierać hamujące działanie na funkcje życiowe organizmów żywych [17].

#### 4. PODSUMOWANIE

Reakcja foto-Fentona spowodowała spadek toksyczności ścieków koksowniczych. Jednak poziom toksyczności nie pozwolił zaklasyfikować takich ścieków jako nietoksycznych. Stwierdzono, że na zmianę właściwości toksycznych ścieków koksowniczych poddawanych reakcji foto-Fentona mają wpływ dawka żelaza i nadtlenu wodoru. W zbadanych przypadkach, mniej toksyczny wpływ zarówno na organizmy osadu czynnego, jak i jednokomórkowe glony wywierały próbki uzyskane po zastosowaniu niższej dawki żelaza. Badania potwierdziły, że kluczem do uzyskania ścieków koksowniczych o zmniejszonej toksyczności po omówionym procesie jest właściwe jego zaplanowanie, zwłaszcza pod względem ilości dodawanych odczynników. Przeprowadzone doświadczenia wykazały, że zwiększaniu dawki nadtlenu wodoru powinno towarzyszyć zwiększanie ilości dodawanego żelaza. Wymagane jest opisanie kinetyki tego procesu w celu uzyskania możliwości precyzyjnego doboru reagentów.

*Praca badawcza została zrealizowana w ramach: BS/MN/401-303/14.*

*Autorka Aleksandra Krzywicka jest stypendystką programu „DoktoRIS – program stypendialny na rzecz innowacyjnego Śląska”.*



KAPITAŁ LUDZKI  
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

UNIA EUROPEJSKA  
EUROPEJSKI  
FUNDUSZ SPOŁECZNY



## LITERATURA

- [1] ARAÑA J., TELLO RENDÓN E., DOÑA RODRÍGUEZ J.M., HERRERA MELIÁN J.A., GONZÁLEZ DÍAZ O., PÉREZ PEÑA J., *Highly concentrated phenolic wastewater treatment by the Photo-Fenton reaction, mechanism study by FTIR-ATR*, Chemosphere, 2001, Vol. 44, 1017–1023.
- [2] BARBUSIŃSKI K., *Toxicity of Industrial Wastewater Treated by Fenton's Reagent*, Polish Journal of Environmental Studies, 2005, Vol. 14, No. 11.
- [3] BARBUSIŃSKI K., *Zaawansowane utlenianie w procesach oczyszczania wybranych ścieków przemysłowych*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2013, 29–53.
- [4] BAUER R., FALLMANN H., *The Photo-Fenton Oxidation — A cheap and efficient wastewater treatment method*, Res. Chem. Intermed., 1997, Vol. 23, 341–354.
- [5] BUITRÓN G., SOTO G., VITE G., MORENO J., *Strategies to enhance the biodegradation of toxic compounds using discontinuous processes*, Water Science Technol. J. Int. Assoc. Water Pollut. Res., 2001, Vol. 43, 283–290.
- [6] DRIES J., De SCHEPPER W., GEUENS L., BLUST R., *Removal of ecotoxicity and COD from tank truck cleaning wastewater*, Water Sci. Technol. J. Int. Assoc. Water Pollut. Res., 2013, Vol. 68, 2202–2207.
- [7] HERMANOWICZ W., *Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków*, Arkady, Warszawa 1976.
- [8] JAKUBOWICZ P., STELIGA T., KLUK D., *Ocena zmian toksyczności ostrej wód złożowych z wykorzystaniem testów ekotoksykologicznych*, Nafta – Gaz, 2013, Vol. 69, No. 5.
- [9] KRZYWICKA A., *Zmiana stopnia usunięcia zanieczyszczeń określanych wartością wskaźnika ChZT w ściekach koksowniczych oczyszczanych w reakcji Fentona*, Młodzi naukowcy dla polskiej nauki, część VII, nauki inżynierskie, t. 3, 2012, 17–23.
- [10] KRZYWICKA A., *Wybrane metody pogłębionego utleniania wykorzystujące promieniowanie ultrafioletowe*, Dokonania Młodych Naukowców, 2013, 310–314.
- [11] KRZYWICKA A., *Ścieki przemysłowe poddane wybranym pogłębionym procesom utleniania opartym na fotolizie*, Mater. Konf. Innowacje w Procesach Produkcyjnych, Technologicznych i Bezpieczeństwie, XXXVIII Studencka Sesja Naukowa, Częstochowa, pod red. D. MUSIAŁ, E. STANIEWSKIEJ, G. STRADOMSKIEGO, 2014, 76–79.
- [12] KRZYWICKA A., KWARCIAK-KOZŁOWSKA A., *Wpływ odczynu środowiska na efektywność reakcji zaawansowanego utleniania w układzie  $H_2O_2/Fe^{2+}$* , Wpływ Młodych Naukowców na Osiągnięcia Polskiej Nauki (5). Nauki inżynierskie (inżynieria środowiska), 2013, 50–54.
- [13] NAJLEPSZE DOSTĘPNE TECHNIKI (BAT). Wytyczne dla branży koksowniczej, 2005.
- [14] OECD, *Test No. 201: Freshwater Alga and Cyanobacteria, Growth Inhibition Test*. Organisation for Economic Co-operation and Development, Paris 2011.
- [15] PERSOONE G., MARSALEK B., BLINOVA I., TÖRÖKNE A., ZARINA D., MANUSADZIANAS L., NALECZ-JAWECKI G., TOFAN L., STEPANOVA N., TOTHOVA L., KOLAR B., *A practical and user-friendly toxicity classification system with microbiotests for natural waters and wastewaters*, Environ. Toxicol., 2003, Vol. 18, 395–402.

- [16] ROZPORZĄDZENIE MINISTRA ŚRODOWISKA z dnia 18 listopada 2014 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego. Dz.U. 2014 poz. 1800.
- [17] SOŁECKA M., *Wpływ  $H_2O_2$  i odczynnika Fentona na toksyczność barwników syntetycznych względem wybranych mikroorganizmów testowych*, Ekol. Tech., 2012, Vol. 20, No. 2, 88–95.
- [18] TARR M.A., *Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants: Environmental and Industrial Applications*, 2003 CRC Press, 165–171.
- [19] ŻARCZYŃSKI P., SIKORSKI C., STRUGAŁA A., *Określenie strategicznych kierunków rozwoju technologicznego koksowni w Polsce na podstawie prognozy bazy surowcowej oraz oczekiwań odbiorców koksu*, Polityka Energ., 2012, Vol. 15, No. 4, 269–283.

#### THE EFFECT OF PHOTO-FENTON REACTION TO COKING WASTEWATER TOXICITY

Advanced oxidation processes are new and promising methods for industrial wastewater treatment. The Fenton reagent is a mixture of ferrous ion and hydrogen peroxide. The most important in Fenton reaction is formation of hydroxyl radical, which are non-selective oxidant. Fenton reagent is applied to degradation of non-biodegradable contamination. The paper presents the results of toxicity testing. Algae growth inhibition test was carried out on samples obtained after photo-Fenton treatment of coke wastewater. The aim of study was to discuss the impact of Fenton reagent on toxicity of the samples. Toxicity of eight samples was analyzed. The results has shown that both dose of ferrous ion and hydrogen peroxide influence the toxic effect. The use of 4-fold lower dose of  $Fe^{2+}$  has resulted in decrease of toxicity. The residual hydrogen peroxide results in the increase of toxicity.

Edyta KUDLEK, Jolanta BOHDZIEWICZ, Mariusz DUDZIAK\*

## **ROZKŁAD WYBRANYCH ZWIĄZKÓW FARMACEUTYCZNYCH W PROCESIE UV BEZ I Z DODATKIEM TiO<sub>2</sub>**

Opracowanie skutecznej metody zapewniającej usunięcie związków farmaceutycznych i ich produktów rozkładu ma szczególne znaczenie ze względu na stały wzrost ich stężenia w środowisku wodnym. Nawet śladowe ilości tych związków aktywnych biologicznie mogą negatywnie oddziaływać na równowagę całego ekosystemu. W pracy oceniono efektywność oczyszczania roztworów modelowych zawierających niesteroidowy lek przeciwbólowy i przeciwzapalny (ibuprofen – IBU) oraz psychotropowy (karbamazepina - CBZ) w procesie naświetlania wody promieniami UV bez i z dodatkiem TiO<sub>2</sub> jako katalizatora procesu. Rozpatrywane procesy oceniono zarówno pod kątem usunięcia związków farmaceutycznych, jak i generowania ubocznych produktów ich utleniania oraz redukcji. Wykazano, że obecność TiO<sub>2</sub> wpłynęła korzystnie na wzrost stopnia usunięcia obu badanych farmaceutyków. Usunięcie w przypadku IBU wynosiło 82% a dla CBZ 62%. Ponadto stwierdzono, że w trakcie rozkładu CBZ, zarówno w procesie fotolizy jak i fotokatalizy powstają produkty uboczne pogarszające jakość toksykologiczną oczyszczanych roztworów wodnych.

### **1. WPROWADZENIE**

Brak regulacji prawnych wymuszających konieczność przestrzegania stężeń związków farmaceutycznych oraz innych mikrozanieczyszczeń organicznych wprowadzanych do środowiska wraz z odpływami ścieków skutkuje stałym wzrostem koncentracji tych związków w środowisku wodnym, w tym również w wodach powierzchniowych stanowiących źródło wody do picia [1]. Na europejskim rynku farmaceutycznym istnieje około 3 tys różnych specyfików w tym niesteroidowych leków przeciwbólowych i przeciwzapalnych, opioidowych leków przeciwbólowych i znieczulających, antybiotyków,  $\beta$ -blokerów,

---

\* Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, Konarskiego 18, 44-100 Gliwice.

hormonów, leków psychotropowych i regulatorów tłuszczu [2]. Konwencjonalne procesy oczyszczania ścieków oraz uzdatniania wody nie zapewniają całkowitego usuwania tego rodzaju zanieczyszczeń. Dlatego też coraz częściej proponuje się do tego celu zaawansowane procesy utleniania (z j. ang. Advanced Oxidation Processes – AOP), w których generowane są m.in. wysokoreaktywne rodniki hydroksylowe umożliwiające osiągnięcie zadowalających efektów rozkładu szerokiej gamy trudnobiodegradowalnych mikrozanieczyszczeń organicznych. Zastosowanie znajduje proces heterogenicznej fotokatalizy stanowiący połączenie utleniającego oddziaływania promieniowania UV i półprzewodnika jako katalizatora procesu [3]. Najpowszechniej stosowanym fotokatalizatorem jest dwutlenek tytanu ( $\text{TiO}_2$ ) ze względu na dużą dostępność, trwałość i brak toksycznego oddziaływania na środowisko [4].

Farmaceutyki, jako związki chemiczne o znacznej trwałości i potencjalnie toksycznym oddziaływaniu na ekosystemy, wywierają określone skutki biologiczne na organizmy żywe zależne od rodzaju danej grupy specyfików [5]. W badaniach przeprowadzonych przez Pomati i in. [6] wykazano wpływ ibuprofenu na wzrost wybranych gatunków bakterii i grzybów. Stężenie tego leku w zakresie od 1 do  $1000 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  powoduje hamowanie wzrostu rzęsy wodnej *Lemna minor* po upływie 7 dni [7]. Takie samo stężenie ibuprofenu powoduje stymulację wzrostu organizmów fotosyntetyzujących, a mianowicie cyanobakterii *Synechocystis sp.* [7]. W badaniach prowadzonych na ryżance japońskiej (*Oryzias latipes*) poddanej sześciotygodniowej ekspozycji na różne stężenia leku wykazano znaczny wzrost masy wątroby ryb oraz zwiększoną produkcję jaj, przy równoczesnym zmniejszeniu liczby tarł w tygodniu [8]. Schnell i in. [9] stwierdzili, że ibuprofen w połączeniu z innymi związkami farmaceutycznymi może powodować zaburzenia w trakcie namnażania komórek w ludzkich komórkach embrionalnych. Zahamowanie proliferacji komórek zaobserwowano dla stężeń znacznie przekraczających stężenia środowiskowe tego leku niemniej jednak związki farmakologiczne ulegają w środowisku licznym przemianom, w wyniku których powstają niejednokrotnie ich metabolity o wyższej toksyczności niż związek macierzysty. Toksyczny wpływ hydroksylowych metabolitów ibuprofenu wykazany został również w badaniach przeprowadzonych przez Marco-Urrea i in. [10].

W licznych badaniach [11-13] potwierdzone zostało również toksyczne oddziaływanie leków psychotropowych w tym karbamazepiny. Chen i in. [14] wykazali niekorzystny wpływ tego związku na małże poddane 30 dniowej ekspozycji na stężenia w przedziale wartości od  $0,5$  do  $50 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ . Ponadto wykazano, że stężenia środowiskowe tego farmaceutyku mogą wywoływać stres oksydacyjny obserwowany u organizmów wodnych [14]. W badaniach przeprowadzonych przez Li i in. [15] zaobserwowano upośledzenie systemu antyoksydacyjnego plemników ryb. Testy toksyczności chronicznej przeprowadzone przez Ferrari i in. [16] na skorupiakach słodkowodnych *Ceriodaphnia dubia* poddanych 7 dniowej ekspozycji na karbamazepinę pozwoliły na wyznaczenie stężenia NOEC tego leku na poziomie  $25 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ .

Potencjalny toksyczny charakter oraz rosnące z roku na rok spożycie różnych specyfików farmakologicznych przez społeczeństwo stwarzają konieczność prowadzenia badań nad ich usuwaniem ze strumieni wodnych.

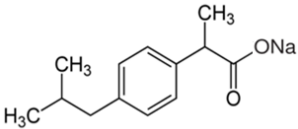
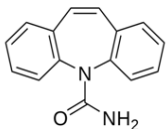
W pracy oceniono efektywność oczyszczania roztworów modelowych zawierających niesteroidowe leki przeciwbólowe i przeciwzapalne – ibuprofen (IBU) oraz leki psychotropowe – karbamazepina (CBZ) w procesie naświetlania wody promieniami UV bez i z dodatkiem nanocząsteczek dwutlenku tytanu jako katalizatora procesu (proces fotokatalizy). W celu określenia skuteczności procesu zastosowano analizę chromatograficzną HPLC (UV), poprzedzoną ekstrakcją do fazy stałej SPE. Efektywność procesów oceniono zarówno pod kątem rozkładu związków farmaceutycznych (metoda chromatograficzna), jak i generowania ubocznych produktów ich rozkładu stosując metodę pośrednią tj. ocenę inhibicji bioluminescencji charakteryzującej poszczególne roztwory poprocesowe, wyznaczaną za pomocą biotestu MICROTOX<sup>®</sup>.

## 2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### 2.1. APARATURA, MATERIAŁY I ODCZYNNIKI

Wzorce niesteroidowego leku przeciwbólowego i przeciwzapalnego w postaci soli sodowej ibuprofenu (IBU) o czystości > 98% i leku psychotropowego - karbamazepiny (CBZ) pochodziły z firmy Sigma-Aldrich (tab.1). Jako katalizator zastosowano komercyjny dwutlenek tytanu ( $TiO_2$ ) firmy Degussa oznaczony symbolem P25.

Tabela 1. Przykładowy chromosom

Związek farmaceutyczny	Sól sodowa ibuprofenu	Karbamazepina
Wzór strukturalny		
Wzór sumaryczny	$C_{13}H_{17}O_2Na$	$C_{16}H_{12}N_2O$
Masa molowa, g/mol	228,26	236,30

W badaniach wykorzystano ponadto metanol o czystości > 99,8% i acetonitryl o czystości > 99,5% firmy POCH. W trakcie ekstrakcji do fazy stałej (SPE) stosowano kolumnienki jednorazowe Supelclean<sup>™</sup> ENVI-8 o objętości 6 cm<sup>3</sup> (1,0 g) firmy Supelco i komorę ciśnieniową SPE firmy Supelco.



## 2.2. BADANE PRÓBKKI

W pracy użyto roztworów wodnych sporządzonych na bazie wody zdejonizowanej z dodatkiem wzorców ibuprofenu i karbamazepiny o stężeniu  $1,0 \text{ mg/dm}^3$ .

Odczyn wód korygowano do wartości pH równej 7 przy użyciu  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  HCl lub  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  NaOH.

Roztwory wodne poddano w pierwszym etapie badań procesowi UV, a w kolejnym po wcześniejszym wprowadzeniu katalizatora ( $\text{TiO}_2$ ) procesowi fotokatalitycznego utleniania w różnym czasie tj. 5, 10, 15, 30, 45 oraz 60 min.

## 2.3. OZNACZENIE FARMACEUTYKÓW W PRÓBKACH WODY

Oznaczenie badanych związków farmaceutycznych przeprowadzono przy wykorzystaniu analizy jakościowo-ilościowej farmaceutyków techniką chromatografii HPLC (UV).

W celu umożliwienia oznaczenia chromatograficznego HPLC analitów z próbek wody o objętości  $20 \text{ cm}^3$  (pH = 7) wydzielano badane farmaceutyki z użyciem ekstrakcji do fazy stałej (SPE) w kolumnkach wypełnionych złożem oktylosilanowym ( $\text{C}_8$ ). Złoże przed ekstrakcją przemywano  $5 \text{ cm}^3$  metanolu oraz kondycjonowano  $5 \text{ cm}^3$  wody zdejonizowanej o pH = 7. Następnie podawano na kolumnkę ekstrakcyjną próbkę badanej wody. Po zakończonej ekstrakcji złoże osuszano przez 5 min pod próżnią. Ekstrakt eluowano  $3 \text{ cm}^3$  metanolu, poddawano osuszaniu pod strumieniem azotu, a następnie rozpuszczano w  $100 \mu\text{l}$  metanolu i poddawano analizie chromatograficznej.

Do oznaczeń wykorzystano wysokosprawny chromatograf cieczerw HPLC firmy Varian (detektor UV, długość fali  $\lambda = 220 \text{ nm}$ ) wyposażony w kolumnę Hypersil GOLD firmy Thermo Scientific o długości 25 cm, średnicy 4,6 mm i uziarnieniu  $5 \mu\text{m}$ . Fazę ruchomą stanowiła mieszanina acetonitrylu/woda w proporcjach 85:15 (v/v).

## 2.4. PROCES UV I PROCES UV Z DODATKIEM $\text{TiO}_2$

Proces UV bez (fotoliza) i z dodatkiem  $\text{TiO}_2$  (fotokataliza) prowadzono w laboratoryjnym reaktorze porcjowym firmy Heraeus, wyposażonym w średniociśnieniową rtęciową lampę zanurzeniową o mocy 150 W, umieszczoną w płaszczu chłodzącym wykonanym ze specjalnego szkła Duran 50, pozwalającego na odcięcie prążków widma promieniowania poniżej  $< 300 \text{ nm}$ . Mieszanina reakcyjna naświetlana była zatem promieniowaniem o długościach fal odpowiadających promieniowaniu z zakresu UV-A oraz światła widzialnego. Chłodzenie lampy zapewniało utrzymanie stałej temperatury prowadzenia procesu na poziomie  $20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ . Do napowietrzania układu użyto pompkę napowietrzającą o wydajności  $0,25 \text{ cm}^3$  powietrza na 1 h, co zapewniało dostarczenie odpowiedniej ilości tlenu do układu oraz utrzymywanie katalizatora

w zawieszeniu w całej objętości roztworu oraz zabezpieczało przed zjawiskiem rekombinacji [17]. Naświetlanie prowadzono w sposób ciągły przez 60 min. Najkorzystniejszą stosowaną w badaniach dawkę katalizatora wyznaczono doświadczalnie. Czas kontaktu katalizatora z mieszaniną wodną przed rozpoczęciem procesu irradacji ustalono na 15 min. Separację katalizatora z mieszaniny poreakcyjnej prowadzono za pomocą zestawu filtracyjnego wyposażonego w filtr ( $0,45 \mu m$ ) z włókien szklanych firmy Millipore, który podłączony był do pompy próżniowej AGA Labor.

## 2.5. OCENA TOKSYCZNOŚCI WODY

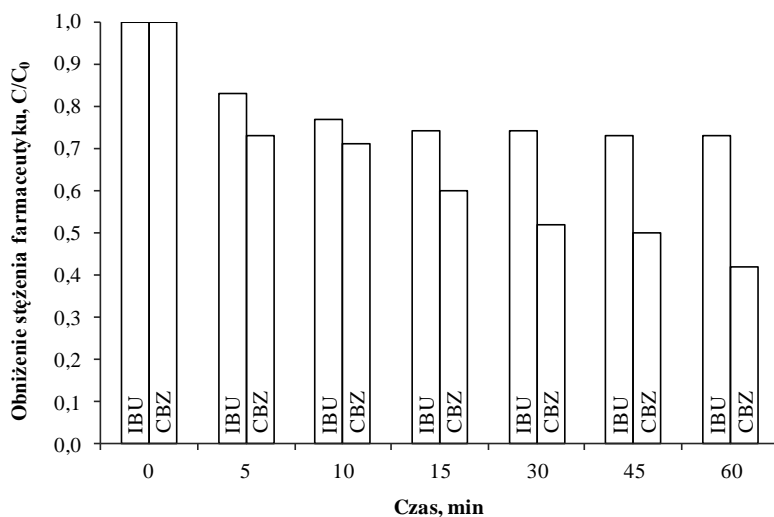
Do pomiaru toksyczności zastosowano test MICROTOX<sup>®</sup> wykorzystujący bakterie bioluminescencyjne *Vibrio fischeri* wykazujące wysoką wrażliwość na szerokie spektrum substancji toksycznych [18]. W trakcie ekspozycji mikroorganizmów wskaźnikowych na działanie substancji toksycznych dochodzi do przemian metabolicznych lub zmniejszenia ich populacji, co w konsekwencji skutkuje obniżeniem natężenia światła emitowanego przez bakterie (inhibicja bioluminescencji) [19].

Badania przeprowadzono zgodnie z procedurą Screening Test systemu MicrotoxOmni w analizatorze Microtox Model 500 pełniącym funkcję zarówno inkubatora jak i fotometru. Procent inhibicji bioluminescencji względem próby kontrolnej (bakterie nie poddane działaniu toksykanta) zmierzono po 15 minutowym czasie ekspozycji.

## 3. WYNIKI BADAŃ

Procesowi fotolizy poddano roztwory wodne zawierające niezależnie IBU lub CBZ. Wraz z wydłużaniem czasu naświetlania wody obniżało się stężenie obu badanych farmaceutyków (rys. 1). W przypadku wody zawierającej IBU w początkowej fazie zaobserwowano największe obniżenie stężenia tego związku, które już po 5 minutach naświetlania obniżyło się o około 17%. Po 15 minutach naświetlania uzyskano 26% usunięcie farmaceutyku. Wydłużenie czasu naświetlania nie powodowało znacznego obniżenia stężenia IBU. Obniżenie intensywności rozkładu mikrozanieczyszczenia może być związane z konkurencyjnym przebiegiem reakcji rozkładu ubocznych produktów utleniania IBU, których obecność została potwierdzona w przeprowadzonych testach toksyczności, co zostanie przedstawione w dalszej części pracy. W przypadku CBZ po 30 minutach prowadzenia procesu uzyskano 48% obniżenie stężenia początkowego tego związku. Po zakończeniu procesu irradacji promieniami UV (60 min.) stężenie związku obniżyło się o 58%.

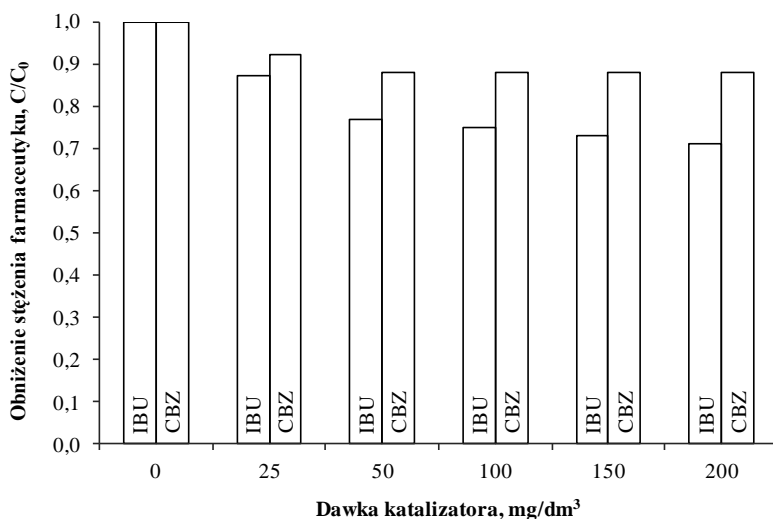
Proces UV nie pozwolił jednak na całkowite usunięcie badanych związków. W związku z tym w dalszych badaniach zastosowano fotokatalizator.



Rys. 1. Obniżenie stężenia IBU i CBZ w procesie fotolizy ( $C$  – stężenie farmaceutyku w pobranej próbce,  $\text{mg}/\text{dm}^3$ ;  $C_0$  – początkowe stężenie farmaceutyku =  $1 \text{ mg}/\text{dm}^3$ )

Badania skuteczność usuwania związków farmaceutycznych w procesie fotokatalizy poprzedzono wyznaczeniem najkorzystniejszej dawki katalizatora  $\text{TiO}_2$ . W tym celu do wody modelowej zawierającej badane związki wprowadzono katalizator w pięciu różnych dawkach tj. 25, 50, 100, 150 oraz  $200 \text{ mg}/\text{dm}^3$  i poddano mieszanii w czasie 15 minut (proces adsorpcji). Stężenie mikrozanieczyszczeń wynosiło  $1 \text{ mg}/\text{dm}^3$  tak jak w przypadku wszystkich prowadzonych procesów. Przyjęty czas kontaktu nanocząstek katalizatora z badaną wodą, stosowany przed rozpoczęciem procesu naświetlania został określony na podstawie wyników badań przedstawionych w pracy [20]. W tym zakresie badano czas kontaktu mieszaniny z cząsteczkami fotokatalizatora w różnym czasie od 0 do 60 min., odbierając kolejne próbki do oznaczeń co 5 min. W trakcie wyznaczania najkorzystniejszego czasu kontaktu  $\text{TiO}_2$  zastosowano dawkę katalizatora wynoszącą  $50 \text{ mg}/\text{dm}^3$ . Stopień zaadsorbowania mikrozanieczyszczeń na powierzchni cząsteczek katalizatora ma wpływ na efektywność procesu fotokatalizy [21]. Różny stopień adsorpcji badanych związków może jednocześnie prognozować różną skuteczność ich fotokatalitycznego rozkładu.

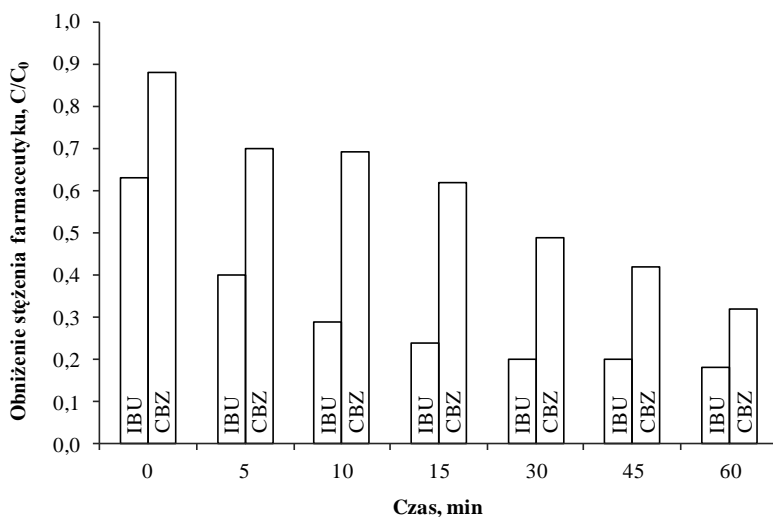
Określono, że dla dawki  $50 \text{ mg TiO}_2/\text{dm}^3$  stężenie ibuprofenu w wodzie w wyniku jego adsorpcji na powierzchni katalizatora obniżyło się o ponad 37% podczas gdy stopień obniżenia stężenia karbamazepiny dla tej samej dawki fotokatalizatora przekraczał 11% (rys. 2). Ze względu na fakt, że adsorpcja farmaceutyków dla wyższych dawek katalizatora nie była znacznie wyższa to do dalszych badań wybrano dawkę  $50 \text{ mg TiO}_2/\text{dm}^3$ .



Rys. 2. Wpływ dawki katalizatora  $TiO_2$  na stopień sorpcji związków farmaceutycznych

W kolejnym etapie badań oceniono wpływ obecności katalizatora na obniżenie stężenia farmaceutyków poddanych napromieniowaniu UV (rys. 3). Proces fotokatalicznego utleniania pozwolił na uzyskanie znacznie wyższej efektywności usunięcia obu farmaceutyków, w porównaniu z jednostkowym procesem fotolizy. Efektywność usunięcia związków wzrastała wraz z wydłużaniem czasu naświetlania. Dla badanego farmaceutyku z grupy niesteroidowych leków przeciwbólowych i przeciwzapalnych tj. IBU po 15 min prowadzenia procesu uzyskano ponad 76% usunięcie związku. Stężenie leku psychotropowego (CBZ) w rozpatrywanym czasie naświetlania obniżyło się o 38%, a po zakończeniu procesu naświetlania stopień usunięcia farmaceutyku przekroczył 68%. Można zauważyć również, że w przypadku naświetlania roztworu zawierającego CBZ stężenie farmaceutyku w rozpatrywanym czasie prowadzenia procesu ulegało ciągłemu obniżeniu, a w przypadku IBU po 30 min. można zaobserwować, że zjawisko rozkładu tego związku utrzymuje się na stałym poziomie.

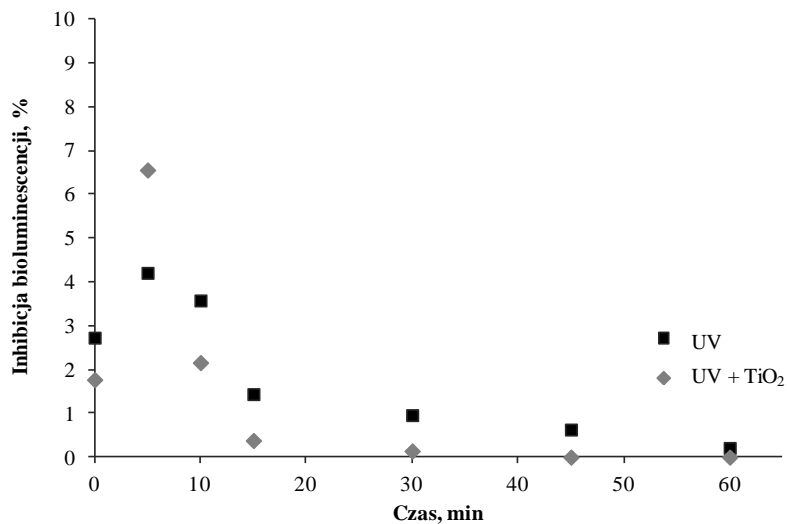
Wykazano, że efektywność procesu fotokatalizy zależała m.in. od stopnia zaadsorbowania się związków na powierzchni katalizatora. Stąd wyższy stopień usunięcia uzyskano dla IBU charakteryzującego się większą hydrofobowością w porównaniu z CBZ, a tym samym lepszą jego zdalnością do adsorpcji na powierzchni nanocząstek katalizatora. Oczywiście procesu fotokatalizy nie można wyłącznie ograniczyć do adsorpcji mikrozanieczyszczeń na cząsteczkach fotokatalizatora. Na wydajność procesu fotokatalizy wpływają również [22]: odczyn roztworu, obecność innych utleniaczy (np.  $H_2O_2$ ) oraz skład matrycy wodnej, w tym obecność różnych substancji nieorganicznych. Decydującą rolę odgrywa ponadto podatność związków na rozkład fotochemiczny [23].



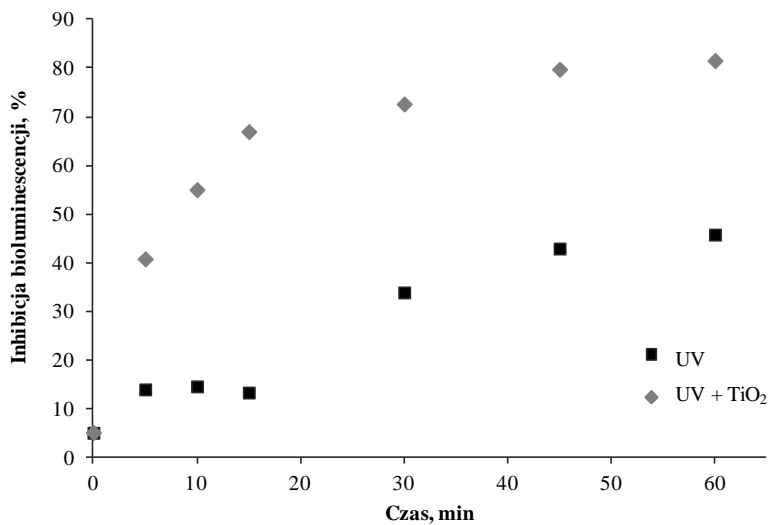
Rys. 3. Wpływ czasu prowadzenia procesu fotokatalizy na obniżenie stężenia badanych farmaceutyków

Chromatogramy próbek wody zawierających CBZ poddanych zarówno procesowi UV jak i fotokatalizy wykazały obecność dodatkowych pików świadczących o powstawaniu ubocznych produktów rozkładu karbamazepiny. Jednak w celu potwierdzenia tej obserwacji należałoby przeprowadzić analizę GC-MS, która umożliwiłaby identyfikację powstałych produktów. Ocenę zjawiska powstawania ubocznych produktów utleniania i redukcji o charakterze toksycznym umożliwiło zastosowanie metody pośredniej tj. testu Microtox<sup>®</sup>. Na podstawie wyników tego testu stwierdzono, że wody poddane fotolizie i fotokatalizie zawierające ibuprofen o stężeniu 1 mg/dm<sup>3</sup> wykazywały efekt toksyczny na poziomie nieprzekraczającym 10% (rys. 4). Według klas toksyczności [24] wodę o takiej charakterystyce klasyfikuje się jako nietoksyczną. Wzrost inhibicji bioluminescencji bakterii *Vibrio fischeri* zaobserwowano w 5 minucie prowadzenia obu rozważanych procesów. Dowodzi to, że uboczne produkty rozkładu IBU powstają w największym stopniu w początkowym okresie prowadzenia procesów. Po 45 min zaobserwowano całkowity zanik toksyczności. Związane to było prawdopodobnie z pełną mineralizacją ubocznych produktów rozkładu tego związku do H<sub>2</sub>O i CO<sub>2</sub>.

Z kolei w przypadku naświetlania roztworu CBZ zaobserwowano wzrost toksyczności w trakcie całego rozpatrywanego czasu trwania procesu UV bez i z dodatkiem fotokatalizatora (rys. 5). Próbkę wody pobrane po 15 min procesu UV sklasyfikowane zostały jako niskotoksyczne. Natomiast po tym samym czasie prowadzenia procesu fotokatalizy wodę zawierającą uboczne produkty rozkładu CBZ sklasyfikowano jako wysokotoksyczną.



Rys. 4. Zmiany toksyczności wody w trakcie procesu UV i fotokatalizy ibuprofenu



Rys. 5. Zmiany toksyczności wody w trakcie procesu UV i fotokatalizy karbamazepiny

#### 4. WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań dotyczących porównania efektywności usuwania wybranych związków farmaceutycznych w procesach UV bez i z dodatkiem  $\text{TiO}_2$  wykazano, że obecność fotokatalizatora wpływa na wzrost stopnia usunięcia obu badanych farmaceutyków. Zarówno w przypadku IBU jak i CBZ usunięcie związku wzrastało wraz ze wzrostem czasu prowadzenia procesu i w procesie katalizowanym przez nanocząsteczki  $\text{TiO}_2$  przekraczało odpowiednio: 82 i 62%. Wyniki uzyskane w trakcie pomiaru toksyczności wody świadczyły o możliwości generowania ubocznych produktów utleniania/redukcji farmaceutyków o wyższej aktywności biologicznej w porównaniu z wyznaczoną w przypadku związku pierwotnego. W celu identyfikacji powstałych produktów rozkładu badanych farmaceutyków niezbędne będą dalsze badania przeprowadzone np. z użyciem analizy GC-MS.

#### LITERATURA

- [1] AVISAR D., LEVIN G., GOZLAN I., *The processes affecting oxytetracycline contamination of groundwater in a phreatic aquifer underlying industrial fish ponds in Israel*, Environmental Earth Sciences, 2009, Vol. 59, No. 4, 939–945.
- [2] AVISAR D., HOROVITZ I., LOZZI L., RUGGIERI F., BAKER M., ABEL M.-L., MAMANE H., *of water quality on removal of carbamazepine in natural waters by n-doped  $\text{TiO}_2$  photo-catalytic thin film surfaces*, Journal of Hazardous Materials, 2013, Vol. 244–245, 463–471.
- [3] MICHAEL I., ACHILLEOS A., LAMBROPOULOU D., TORRENS V. O., PÉREZ S., PETROVIĆ M., BARCELÓ D., FATTA-KASSINOS D., *Proposed transformation pathway and evolution profile of diclofenac and ibuprofen transformation products during (sono)photocatalysis*, Applied Catalysis B: Environmental, 2014, Vol. 147, 1015–1027.
- [4] BOHDZIEWICZ J., KUDLEK E., DUDZIAK M., *Influence of the catalyst type ( $\text{TiO}_2$  and  $\text{ZnO}$ ) on the photocatalytic oxidation of pharmaceuticals in the aquatic environment*, Desalination and Water Treatment, (in Press).
- [5] DOERR-MACEWEN N.A., *The Management of Human Pharmaceuticals in the Environment*, Waterloo, Ontario, Canada 2007.
- [6] POMATI F., CASTIGLIONI S., ZUCCATO E., FANELLI R., VIGETTI D., ROSSETTI C., CALAMARI D., *Effects of a Complex Mixture of Therapeutic Drugs at Environmental Levels on Human Embryonic Cells*, Environmental Science and Technology, 2006, Vol. 40 No. 7, 2442–2447.
- [7] POMATI F., NETTING A.G., CALMARI D., NEILAN B.A., *Effects of erythromycin, tetracycline and ibuprofen on the growth of *Synechocystis* sp. and *Lemna minor**, Aquatic Toxicology, 2004, Vol. 67, No. 4, 387–396.
- [8] FLIPPIN J.L., HUGGETT D., FORAN C.M., *Changes in the timing of reproduction following chronic exposure to ibuprofen in Japanese medaka, *Oryzias latipes**, Aquatic Toxicology, 2007, Vol. 81, No. 1, 73–78.
- [9] SCHNELL S., BOLS N.C., BARATA C., PORTE C., *Single and combined toxicity of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) on the rainbow trout liver cell line RTL-W1*, Aquatic Toxicology, 2009, Vol. 93, No. 4, 244–252.

- [10] MARCO-URREA E., PÉREZ-TRUJILLO M., VICENT T., CAMINAL G., *Ability of white-rot fungi to remove selected pharmaceuticals and identification of degradation products of ibuprofen by Trametes versicolor*, Chemosphere, 2009, Vol. 74, No. 6, 765–772.
- [11] VAN DEN BRANDHOF E.-J., MONTFORTS M., *Fish embryo toxicity of carbamazepine, diclofenac and metoprolol*, Ecotoxicology and Environmental Safety, 2010, Vol.73, No. 8, 1862–1866.
- [12] AGUIRRE-MARTÍNEZ G.V., BURATTI V., FABRI E., DEL VALLS T.A., MARTIN-DIAZ M.L., *Using lysosomal membrane stability of haemocytes in Ruditapes philippinarum as a biomarker of cellular stress to assess contamination by caffeine, ibuprofen, carbamazepine and novobiocin*, Journal of Environmental Sciences, 2013, Vol. 25, No. 7, 1408–1418.
- [13] BAHLMANN A., CARVALHO J.J., WELLER M.G., PANNE U., SCHNEIDER R.J., *Immunoassays as high-throughput tools: monitoring spatial and temporal variations of carbamazepine, caffeine and cetirizine in surface and wastewaters*, Chemosphere, 2012, Vol. 89, No. 11, 1278–1286.
- [14] CHEN H., ZHA J., LIANG X., LI J., WANG Z., *Effects of the human antiepileptic drug carbamazepine on the behavior, biomarkers, and heat shock proteins in the Asian clam Corbicula fluminea*, Aquatic Toxicology, 2014, Vol. 155, 1–8.
- [15] LI Z.H., LI P., RODINA M., RANDAK T., *Effect of human pharmaceutical carbamazepine on the quality parameters and oxidative stress in Common Carp (Cyprinus Carpio L.) spermatozoa*, Chemosphere, 2010, Vol. 80, No. 5, 530–53
- [16] FERRARI B., PAXÉUS N., GIUDICE R.L., POLLIO A., GARRIC J., *Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: study of carbamazepine, clofibrac acid, and diclofenac*, Ecotoxicology and Environmental Safety, 2003, Vol. 55 No. 3, 359–370.
- [17] DUDZIAK M., RAJCA M., *Fotokatalityczne utlenianie zearalenonu oraz wysokocząsteczkowych substancji organicznych w roztworach wodnych*, Instal, 2011, Vol. 5, 24–26.
- [18] MARUGÁN J., BRU D., PABLOS C., CATALÁ M., *Comparative evaluation of acute toxicity by Vibrio fischeri and fern spore based bioassays in the follow-up of toxic chemicals degradation by photocatalysis*. Journal of Hazardous Materials, 2012, Vol. 213–214, 117–122.
- [19] TRAJKOVSKA S., MBAYE M., GAYE SEYE M.D., AARON J., CHEVREUIL M., BLANCHOUH H., *Toxicological study of pesticides in air and precipitations of Paris by means of a bioluminescence method*, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2009, Vol. 394, No. 4, s. 1099–1106.
- [20] KUDLEK-JELONEK E., BOHDZIEWICZ J., DUDZIAK M., *Zaawansowane procesy utleniania w oczyszczaniu strumieni wodnych pod kątem usuwania substancji farmaceutycznych*, W: Inżynieria środowiska - młodym okiem. T. 6, Środowisko. Pod red. Skoczko I., Piekutin J., Oficyna Wydawnicza Politechniki Białostockiej, Białystok 2014, 153–189.
- [21] NAWROCKI J., *Zaawansowane procesy utleniania w oczyszczaniu wody*, Ochrona Środowiska, 1999, Vol. 3 No. 74, 31–36.
- [22] UMAR M., Aziz H.A., *Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants in Water*, W: Organic Pollutants - Monitoring, Risk and Treatment. Pod red. Rashed M.N., InTech, Rijeka, Chorwacja 2013, 195–208.
- [23] DUDZIAK M., *Wpływ membrany na efektywność układu zintegrowanego fotokataliza/nanofiltracja podczas usuwania mykoestrogenów z wody*. W: Membrany i procesy membranowe w ochronie środowiska. T. 1. Pod red. Konieczny K., Korus I., Polska Akademia Nauk. Komitet Inżynierii Środowiska, Lublin 2012, 413–422.
- [24] WERLE S., DUDZIAK M., *Ocena toksyczności osadów ściekowych oraz produktów ubocznych powstających podczas ich zgazowania*, Przemysł Chemiczny, 2013, Vol. 92, No. 7, 1350–1353.



DECOMPOSITION OF SELECTED OF PHARMACEUTICAL COMPOUNDS  
IN THE PROCESS OF UV WITHOUT AND WITH THE ADDITION OF  $\text{TiO}_2$

Development of an effective method for the degradation of pharmaceutical compounds and their residues is of particular importance due to the constant increase in the concentration of those substances in the aquatic environment. Even trace amounts of those specifics, which belong to biologically active compounds, can have a negative impact on the whole ecosystem balance. In the present study, the efficiency of model water solutions treatment via UV irradiation with and without the addition of  $\text{TiO}_2$  as a catalyst of the process was evaluated. The model water solutions contained non-steroidal and anti-inflammatory drugs – ibuprofen (IBU) and psychotropic drugs – carbamazepine (CBZ). Efficiency of considered processes was evaluated based on the removal of pharmaceutical compounds, as well as the generation of by-products of their oxidation and reduction. It has been shown, that the presence of  $\text{TiO}_2$  supports the degradation of both studied pharmaceuticals. The removal degree of IBU and CBZ exceeded 82 and 62%. The results indicated, that during both treatment processes (UV irradiation with and without the addition of  $\text{TiO}_2$ ), the decomposition of CBZ resulted in the formation of by-products. Those products have a negative toxicological impact on the quality of treated water solutions.

Joanna LUDWICZAK\*

## **WŁAŚCIWOŚCI TERMOIZOLACYJNE WTÓRNEGO POLIETYLENU O STRUKTURZE KOMÓRKOWEJ**

W pracy zaprezentowano koncepcję ponownego wykorzystania wtórnego polietylenu niskiej gęstości (LDPE), który jest jednym z najczęściej wykorzystywanych tworzyw polimerowych w przemyśle opakowaniowym. LDPE o strukturze komórkowej wytworzono w procesie porowania z wykorzystaniem metody ciągłej. Określono wpływ ilości chemicznego środka porującego na morfologię oraz współczynnik przewodności cieplnej spienionego LDPE po procesie recyklingu. Wytworzony materiał o strukturze komórkowej charakteryzuje się dobrymi właściwościami termoizolacyjnymi.

### 1. WSTĘP

W ostatnich latach obserwuje się zwiększone zapotrzebowanie na tworzywa sztuczne na świecie. Wraz ze wzrostem ilości produkowanych tworzyw polimerowych zwiększa się ilość odpadów. W 2013 roku ilość wytworzonych odpadów w Europie wyniosła 25 mln ton, z czego odpady opakowaniowe stanowią ponad 62% wszystkich odpadów. Przemysł opakowań zdominowany jest przez butelki, folie, worki oraz różnego rodzaju pojemniki z polietylenu (PE), polipropylenu (PP), polistyrenu (PS) i poli(tereftalanu etylenu) (PET) [8]. Ze względu na obowiązującą legislację (Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/98/WE z dnia 19 listopada 2008 r. w sprawie odpadów) zagadnienie recyklingu ma coraz większe znaczenie także w naszym kraju. Każdego roku ilość materiałów odpadowych przygotowanych do ponownego użycia ma rosnąć, aż w 2020 roku połowa z nich będzie przetwarzana [2]. Jedną z metod recyklingu jest wytworzenie nowego produktu z materiałów odpadowych, równocześnie nadając im nowe właściwości, co jest możliwe dzięki produkcji pianek polimerowych. Materiały zawierające pory otwarte lub zamknięte wytwarzane są w procesie

---

\* Politechnika Wroclawska, Wydział Inżynierii Środowiska, Wyb. Wyspiańskiego 27, 50-377 Wrocław, joanna.ludwiczak@pwr.edu.pl.

ciągłym lub okresowym, z wykorzystaniem chemicznych oraz fizycznych środków porujących [3-5, 9, 10]. Porofory stanowią źródło gazu, który po rozpuszczeniu w polimerze, po dekompresji powoduje nukleację oraz wzrost porów w matrycy polimerowej [1]. Proces wytłaczania porującego jest procesem ciągłym, podczas którego uzyskuje się pianki polimerowe o porach zamkniętych, charakteryzujące się niską gęstością, obniżonymi kosztami materiałowymi oraz polepszonymi właściwościami termoizolacyjnymi. Dzięki tym właściwościom znajdują zastosowanie jako opakowania do żywności, części samochodowe i elementy samolotów o dobrej izolacji akustycznej, sprzęt sportowy o zmniejszonej masie i dużą zdolnością pochłaniania energii, materiały biomedyczne [7]. W pracy zaproponowano proces wytłaczania porującego do ponownego wykorzystania LDPE po recyklingu w izolacjach cieplnych. Wytworzenie pełnowartościowych produktów z polimerów wtórnych, charakteryzujących się nowymi właściwościami, przyczyni się do lepszego gospodarowania odpadami w Polsce.

## 2. METODYKA BADAŃ

Do procesu wytłaczania porującego użyto polietylen niskiej gęstości LDPE Malen E FGAN 23, D-003 firmy Basell Orlen Polyolefins, przeznaczony jest do wytwarzania folii opakowaniowej o grubości powyżej 25  $\mu\text{m}$ . Typowe właściwości badanego materiału przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Typowe właściwości LDPE Malen E FGAN 23, D-003

Właściwości	Metoda	Wartość
Gęstość	PN EN ISO 1872-2	0,922 g/cm <sup>3</sup>
Wskaźnik szybkości płynięcia (MFR)	PN EN ISO 1872-2 (190 °C /2,16 kg)	0,70 g/10 min
Temperatura topnienia	PN EN ISO 1872-2	114 °C

Materiał wtórny przygotowano przy użyciu wtryskarki BOY podczas 10 cykli przetwórczych, profil temperaturowy: 150-170-185-185-185 °C.

Do wytworzenia struktury porowatej użyto chemiczny środek spieniający (CBA) Hydrocerol CF firmy Clariant w ilości 0,5; 1,0; 2,0%.

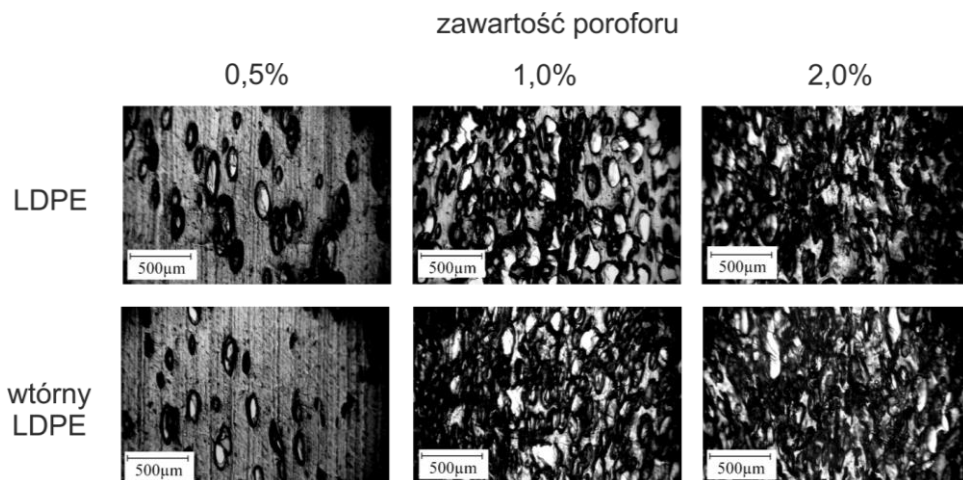
Proces porowania prowadzono metodą ciągłą przy użyciu wytłaczarki jednoślismkowej. Temperatura wynosiła odpowiednio 150-165-185-195-165 °C, prędkość wytłaczania 20 obr/min. Otrzymano próbki o przekroju prostokątnym.

Morfologię materiałów scharakteryzowano przy użyciu mikroskopu PZO Biolar PI przy powiększeniu 60 razy. Próbki o grubości 0,1 mm do badań mikroskopowych przygotowano za pomocą mikrotomu.

Współczynnik przewodności cieplnej ( $\lambda$ ) oznaczano za pomocą aparatu Thasys THA01 (Hukseflux Thermal Sensors, Holandia), stosując glicerol jako medium wypełniające komorę pomiarową.

### 3. WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

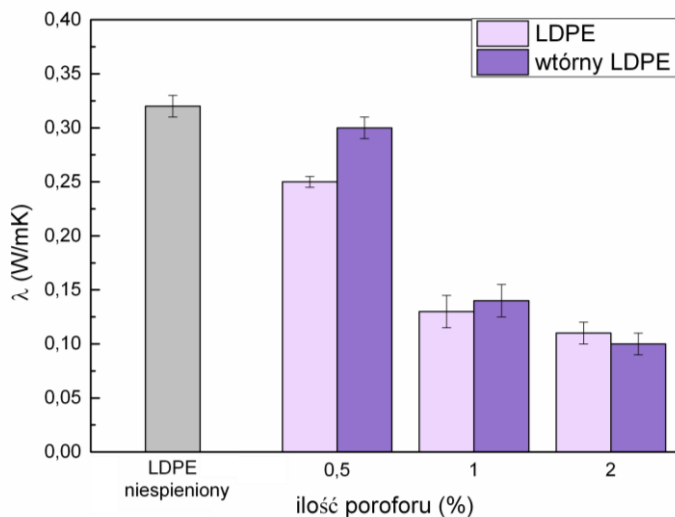
Struktury komórkowe w materiałach pierwotnych oraz wtórnych wytworzono z wykorzystaniem tych samych warunków przetwórczych. W pracy [6] opisano zależności pomiędzy ilością dodanego środka chemicznego (0,5; 1,0; 2,0%) a gęstością oraz wielkością komórek w spienionym LDPE. Stwierdzono, że wpływ dodatku 1,0% oraz 2,0% poroforu jest korzystniejszy w porównaniu z ilością 0,5% środka porującego. Większa ilość CBA powoduje obniżenie gęstości oraz zmniejszenie wymiarów komórek pierwotnego oraz wtórnego LDPE w odniesieniu do niespionionej matrycy polimerowej. Nie odnotowano znacznego wpływu 10-krotnego recyklingu na gęstość, także na morfologię LDPE (rys. 1).



Rys. 1. Morfologia materiałów porowatych w zależności od ilości poroforu

Współczynnik przewodności cieplnej ( $\lambda$ ) określa własności termoizolacyjne materiałów. Struktura komórkowa może korzystnie wpływać na poprawę izolacyjności termicznej materiałów polimerowych, co wykorzystuje się w przypadku pianki poliuretanowej oraz spienionego polistyrenu – materiałów powszechnie stosowanych do izolacji cieplnej. Wartość współczynnika przewodności cieplnej ( $\lambda$ ) dla niespionionego LDPE wynosi 0,32 W/mK (rys. 2). Dodatek 0,5% CBA wpłynął nieznacznie na obniżenie wartości  $\lambda$  dla LDPE oraz wtórnego LDPE. Odnotowano większą zmianę dla pierwotnego polimeru ze względu na wytworzenie większej ilości komórek, co

dokumentuje rys. 1. Potwierdza on także, że dodatek 1,0 oraz 2,0% CBA wpłynął na wytworzenie większej ilości komórek w LDPE, co powoduje obniżenie współczynnika przewodności cieplnej, odpowiednio do 0,13 oraz 0,11 W/mK (rys. 2). Podobną tendencję zauważono w przypadku wtórnego LDPE, przy większej ilości poroforu (1,0 oraz 2,0%) uzyskano wartość  $\lambda$  - odpowiednio 0,14 oraz 0,1 W/mK. Proces porównania umożliwił poprawę właściwości termoizolacyjnych wtórnego LDPE o ok. 60% oraz 70% przy zastosowaniu 1,0% oraz 2,0% CBA.



Rys. 2. Współczynnik przewodności cieplnej ( $\lambda$ ) pierwotnego oraz wtórnego LDPE o strukturze komórkowej w zależności od ilości poroforu

#### 4. PODSUMOWANIE

Technologia wytłaczania porującego może być wykorzystywana do uzyskania polietylenu o strukturze komórkowej w materiałach pierwotnych oraz wtórnych.

LDPE po procesie recyklingu jest podatny na wytwarzanie struktury komórkowej.

Wytworzenie struktury komórkowej w polietylenie umożliwia obniżenie wartości współczynnika przewodności cieplnej ( $\lambda$ ).

Uzyskano wtórny LDPE o strukturze komórkowej charakteryzujący się poprawionymi właściwościami termoizolacyjnymi nawet do 70% w odniesieniu do niespionionego polimeru.

*Publikacja współfinansowana ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego.*

#### LITERATURA

- [1] BALDWIN D.F., PARK C.B., SUH N.P., *An extrusion system for the processing of microcellular polymer sheets: Shaping and cell growth control*, Polymer Engineering & Science, 1996, Vol. 36, No 10, 1425–35.
- [2] DYREKTYWA PARLAMENTU EUROPEJSKIEGO I RADY 2008/98/WE z dnia 19 listopada 2008 r. w sprawie odpadów oraz uchylająca niektóre dyrektywy.
- [3] KOZŁOWSKI M., *Lightweight Plastic Materials*, [w:] Thermoplastic Elastomers, El-Sonbati A. InTech; 2012. Pobrano z: <http://www.intechopen.com/books/thermoplastic-elastomers/lightweight-plastic-materials>.
- [4] KOZŁOWSKI M., KOZŁOWSKA A., FRĄCKOWIAK S., *Materiały polimerowe o strukturze komórkowej*, Polimery, 2010, Vol. 55, No. 10, 726–39.
- [5] LEE S-T. *Foam extrusion. Principles and Practice*. CRC Press LLC, USA 2000, 1–344.
- [6] LUDWICZAK J, KOZŁOWSKI M. *Spienianie odpadowych tworzyw sztucznych*. [w:] Interdyscyplinarne zagadnienia w inżynierii i ochronie środowiska, pod red T.M. Traczewskiej i B. Kaźmierczaka. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2014, 489–93.
- [7] PARK C.B., SUH N.P. *Filamentary extrusion of microcellular polymers using a rapid decompressive element*. Polymer Engineering & Science, 1996, Vol. 36, No. 1, 34–48.
- [8] PLASTICS – the Facts 2013. *An analysis of European latest plastics production, demand and waste date*. Pobrano z: <http://www.plasticeurope.co.uk>.
- [9] RODEHEAVER B.A., COLTON J.S. *Open-celled microcellular thermoplastic foam*. Polymer Engineering & Science. 2001, Vol. 41, No. 3, 380–400.
- [10] TSIVINTZELIS I., ANGELOPOULOU A.G., PANAYIOTOU C. *Foaming of polymers with supercritical CO<sub>2</sub>: An experimental and theoretical study*. Polymer, 2007, Vol. 48, No. 20, 5928–39.

#### THERMAL INSULATION PROPERTIES OF POLYETHYLENE WASTE WITH CELLULAR STRUCTURE

The paper presents the concept of re-use of waste of low density polyethylene (LDPE), which is one of the most widely used polymer in the packaging industry. LDPE with a cellular structure was prepared by the foaming process using a continuous method. The influence of the amount of foaming agent on the cellular morphology and coefficient of thermal conductivity of the foamed LDPE after recycling process were presented. Obtained material with a cellular structure is characterized by good thermal insulation properties.

Dawid ŁAPIŃSKI, Piotr OFMAN, Monika PUCHLIK, Urszula WYDRO\*

## **ANALIZA ZALEŻNOŚCI POMIĘDZY SKŁADNIKAMI MINERALNYMI ZLEWNI RZEKI SUPRAŚL**

W pracy przedstawiono wyniki badań parametrów wód powierzchniowych zlewni rzeki Supraśl a następnie podjęto próbę określenia zależności pomiędzy poszczególnymi jej składnikami. Dane statystyczne uzyskano z Wojewódzkiego Inspektoratu Ochrony Środowiska w Białymstoku z okresu 7 lat (2003–2009). Badania składników w wodach zlewni rzeki Supraśl były wykonywane raz w miesiącu. Przeprowadzona w pracy analiza wykazała istotne korelacje między poszczególnymi składnikami.

### **1. WSTĘP**

Zlewnię rzeki Supraśl podobnie jak zlewnie innych rzek na Podlasiu stanowią głównie tereny słabo uprzemysłowione o typowo rolniczym charakterze oraz tereny leśne [11]. Rzeka Supraśl ma długość 93,8 km a powierzchnia jej zlewni wynosi 1844,4 km<sup>2</sup>. Źródło rzeki zlokalizowane jest na północ od wsi Topolany na obszarach torfowych. Jest prawobrzeżnym dopływem Narwi i uchodzi do niej na 299,8 km przyjmując po drodze 18 dopływów, z czego prawobrzeżnych jest 11 a lewobrzeżnych 7. Dopływy prawobrzeżne odwadniają około 70% przyległych obszarów, podczas gdy lewostronne tylko 30% [10]. Do największych dopływów rzeki Supraśli można zaliczyć rzeki takie jak Sokołda, Biała, Czarna, Płoska i Słoja [4]. W zlewni rzeki, w miejscowościach Supraśl oraz Wasilków znajdują się przepływowo zbiorniki rekreacyjne, a na wysokości Wasilkowa zlokalizowane jest powierzchniowe ujęcie wody dla aglomeracji białostockiej [8]. Na terenach zlewni znajduje się również Park Krajobrazowy Puszczy Knyszyńskiej i jest to jeden z najlepiej zachowanych kompleksów leśnych w Polsce [7].

Głównymi źródłami zanieczyszczeń rzeki Supraśl są wprowadzane do niej ścieki bytowo gospodarcze i przemysłowe będące źródłami punktowymi oraz zanieczyszczenia

---

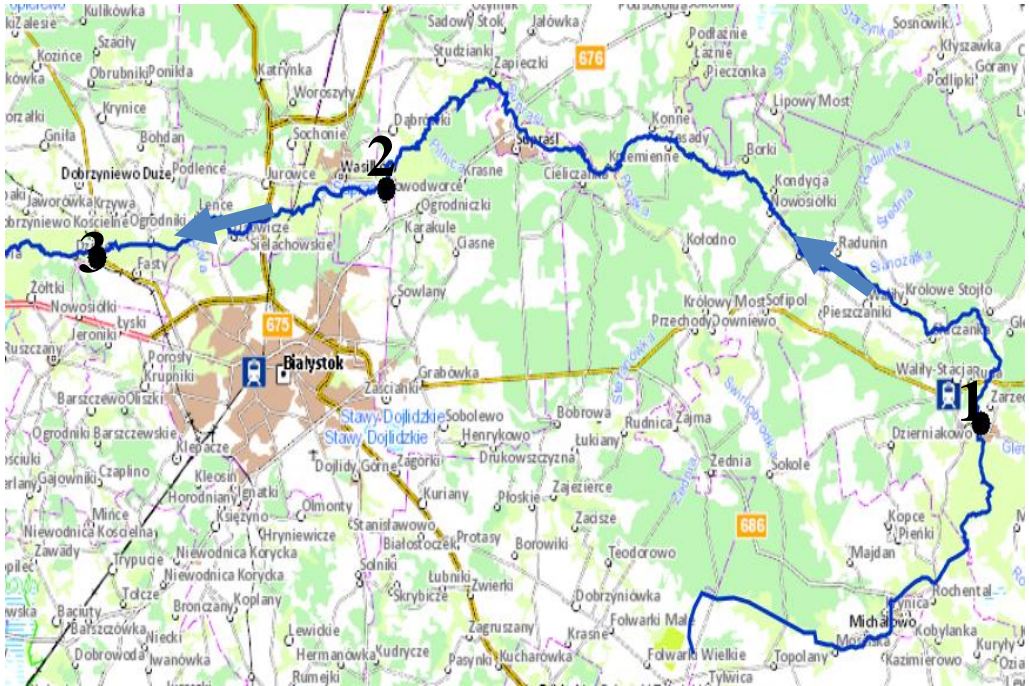
\* Politechnika Białostocka, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Katedra Technologii w Inżynierii i Ochronie Środowiska, ul. Wiejska 45A, 15-351 Białystok, dawidlap@gmail.com.

rolnicze ze spływów z pól będące źródłami rozproszonymi, jak i zanieczyszczenia przedostające się z szlaków komunikacyjnych [1, 4]. Według Pijanowskiego i Kanownika [9] głównym źródłem zanieczyszczeń występujących w wodach powierzchniowych płynących przez tereny wiejskie są zanieczyszczenia powstające na terenach osiedlowych. Duży problem stanowią również niekontrolowane zrzuty nieoczyszczonych ścieków przemysłowych i rolnych [12, 14]. Do głównych, kontrolowanych, punktowych źródeł zanieczyszczeń można zaliczyć niemalże wszystkie oczyszczalnie ścieków zlokalizowane na terenie zlewni rzeki Supraśl z których największymi są oczyszczalnie w miejscowościach Sokółka, Supraśl i Białystok. Mimo iż nie wszystkie oczyszczalnie odprowadzają ścieki bezpośrednio do rzeki Supraśl to zanieczyszczenia przez nie generowane, jak na przykład związki biogenne, mogą swobodnie migrować dopływami do głównego cieku [8, 6]. Ustawa Prawo wodne z dnia 18 lipca 2001 roku stanowi podstawę prawną do realizacji Państwowego Monitoringu Środowiska w zakresie badań wód powierzchniowych. Zarówno badania i ocena wód w zakresie elementów fizycznych, chemicznych i biologicznych spoczywa na wojewódzkich inspektoratach ochrony środowiska [11]. Zasadniczym celem badań wód powierzchniowych jest tworzenie podstaw do podejmowania działań na rzecz poprawy stanu wód oraz ich ochrona przed zanieczyszczeniem, w tym ochrona przed eutrofizacją powodowaną wpływem sektora bytowo komunalnego i rolnictwa, ochrona przed zanieczyszczeniami przemysłowymi, zasoleniem i substancjami szczególnie szkodliwymi dla środowiska wodnego [5, 3]. Supraśl stanowi źródło zaopatrzenia w wodę do picia aglomeracji białostockiej.

## 2. MATERIAŁY I METODY

Badania parametrów wód zostały przeprowadzone w okresie 7 lat od 2003 do 2009 roku w trzech punktach pomiarowo kontrolnych zlokalizowanych nieopodal wsi Gródek, Nowodworce i Dzikie. Punkty pomiarowo-kontrolne zostały przedstawione na rysunku 1. Próbkę wody poddane analizie były pobierane jedne raz w miesiącu a w każdej pobranej próbce badano wartość odczynu, zawartość tlenu rozpuszczonego, barwę, przewodność, wartości BZT<sub>5</sub> i ChZT<sub>Cr</sub> oraz zawartość siarczanów, fosforanów, azotynów i jonu amonowego. Wyniki uśredniono dla każdego punktu pomiarowo-kontrolnego i przedstawiono w tabelach 1–3. Z uzyskanego zbioru wyników obliczono średnie arytmetyczne ( $\bar{SRA}$ ), mediany i odchylenia standardowe ( $SD$ ).





Rys. 1. Rozmieszczenie punktów pomiarowo-kontrolnych

Tabela 1. Uśrednione wyniki badań z punktu pomiarowo-kontrolnego 1

Gródek						
Wskaźnik	Jednostka	ŚRA	Mediana	MIN	MAX	SD
Jon amonowy	mg $\text{NH}_4^+$ /dm <sup>3</sup>	0,55	0,45	0,08	2,00	0,37
Azotyny	mg $\text{NO}_2^-$ /dm <sup>3</sup>	0,12	0,10	0,01	0,42	0,08
Siarczany	mg $\text{SO}_4^{2-}$ /dm <sup>3</sup>	31,83	29,00	17,00	61,00	8,98
Fosforany	mg $\text{PO}_4^{3-}$ /dm <sup>3</sup>	0,59	0,42	0,16	3,64	0,51
BZT <sub>5</sub>	mg $\text{O}_2$ /dm <sup>3</sup>	3,27	2,75	1,20	14,30	2,06
ChZT <sub>Cr</sub>	mg $\text{O}_2$ /dm <sup>3</sup>	85,66	89,55	20,50	243,00	36,82
Barwa	mg Pt/dm <sup>3</sup>	84,19	60,00	20,00	407,00	66,86
Przewodność	$\mu\text{S}/\text{cm}^{-1}$	393,63	393,00	206,00	479,00	40,55
Odczyn	-	7,56	7,60	6,90	7,90	0,17
Tlen rozpuszczony	mg $\text{O}_2$ /dm <sup>3</sup>	7,01	6,90	0,60	13,70	2,52

Tabela 2. Uśrednione wyniki badań z punktu pomiarowo-kontrolnego 2

Nowodworce						
Wskaźnik	Jednostka	ŚRA	Mediana	MIN	MAX	SD
Jon amonowy	mg NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /dm <sup>3</sup>	0,16	0,10	0,05	0,50	0,10
Azotyny	mg NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> /dm <sup>3</sup>	0,04	0,04	0,01	0,08	0,02
Siarczany	mg SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /dm <sup>3</sup>	23,13	22,00	2,00	41,00	5,62
Fosforany	mg PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /dm <sup>3</sup>	0,22	0,20	0,10	0,56	0,08
BZT <sub>5</sub>	mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	2,11	2,00	0,70	5,80	0,98
ChZT <sub>Cr</sub>	mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	47,34	47,60	17,00	93,00	19,15
Barwa	mg Pt/dm <sup>3</sup>	49,94	48,00	15,00	133,00	26,28
Przewodność	μS/cm <sup>-1</sup>	385,28	387,00	249,00	447,00	29,56
Odczyn	-	7,94	8,00	7,40	8,20	0,14
Tlen rozpuszczony	mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	9,62	9,70	4,50	16,30	2,20

Tabela 3. Uśrednione wyniki badań z punktu pomiarowo-kontrolnego 3

Dzikie						
Wskaźnik	Jednostka	ŚRA	Mediana	MIN	MAX	SD
Jon amonowy	mg NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /dm <sup>3</sup>	0,31	0,22	0,05	1,70	0,32
Azotyny	mg NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> /dm <sup>3</sup>	0,12	0,08	0,02	0,93	0,13
Siarczany	mg SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /dm <sup>3</sup>	31,33	30,00	20,00	57,00	6,21
Fosforany	mg PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /dm <sup>3</sup>	0,29	0,22	0,10	3,04	0,33
BZT <sub>5</sub>	mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	2,72	2,40	0,90	10,00	1,44
ChZT <sub>Cr</sub>	mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	54,03	55,20	19,10	96,30	16,89
Barwa	mg Pt/dm <sup>3</sup>	48,96	46,00	15,00	133,00	23,58
Przewodność	μS/cm <sup>-1</sup>	461,18	453,00	254,00	886,00	76,98
Odczyn	-	9,22	8,00	5,20	54,00	6,22
Tlen rozpuszczony	mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	9,67	9,70	6,00	17,60	2,03

Korzystając z oprogramowania STATISTICA 10 obliczono współczynniki korelacji pomiędzy poszczególnymi składnikami w badanych próbach wody rzeki Supraśl. Wyniki analizy przedstawiono w tabeli numer 4.

Tabela 4. Korelacje

	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	BZT <sub>5</sub>	ChZT <sub>Cr</sub>	Barwa	Przewodność	pH	O <sub>2</sub> rozp.
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1,00	0,44	0,30	0,61	0,19	0,02	0,39	0,38	-0,16
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,44	1,00	0,03	0,33	0,18	-0,18	0,56	0,38	0,08
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0,30	0,03	1,00	0,20	0,19	0,25	0,01	-0,07	-0,44
BZT <sub>5</sub>	0,61	0,33	0,20	1,00	0,33	0,28	0,38	0,58	-0,15
ChZT <sub>Cr</sub>	0,19	0,18	0,19	0,33	1,00	0,67	-0,20	0,05	-0,29
Barwa	0,02	-0,18	0,25	0,28	0,67	1,00	-0,35	-0,09	-0,41
Przewodność	0,39	0,56	0,01	0,38	-0,20	-0,35	1,00	0,66	0,07
pH	0,38	0,38	-0,07	0,58	0,05	-0,09	0,66	1,00	-0,02
O <sub>2</sub> rozp.	-0,16	0,08	-0,44	-0,15	-0,29	-0,41	0,07	-0,02	1,00

Tabela 5. Klasyfikacja jakości wód powierzchniowych

Wskaźnik	Jednostka	Klasa I	Klasa II	Klasa III	Klasa IV	Klasa V
Jon amonowy	mg NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /dm <sup>3</sup>	≤ 0,78	≤ 1,56	Wartości granicznych nie ustala się		
Azotyny	mg NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> /dm <sup>3</sup>	≤ 2,2	≤ 5,0			
Siarczany	mg SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /dm <sup>3</sup>	≤ 150	≤ 250			
Fosforany	mg PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /dm <sup>3</sup>	≤ 0,20	≤ 0,31			
BZT <sub>5</sub>	mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	≤ 3	≤ 6			
ChZT <sub>Cr</sub>	mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	≤ 25	≤ 30			
Przewodność	μS/cm <sup>-1</sup>	≤ 1000	≤ 1500			
Odczyn	-	6-8,5	6-9			
Tlen rozpuszczony	mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	≥ 7	≥ 5			

### 3. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Po przeprowadzonej analizie parametrów jakościowych wód powierzchniowych zlewni rzeki Supraśli i odniesieniu się do rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 22 października 2014 r. w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych oraz środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych

stwierdzono iż wody te można zaklasyfikować jako wody dobre należące do II klasy. W sporadycznych przypadkach odnotowano przekroczenia parametrów jakościowych takich jak stężenie jonów amonowych, azotynów, fosforanów, BZT<sub>5</sub> i ChZT<sub>Cr</sub>. Wyższe wartości tych parametrów można przypisać dwóm grupom czynników zanieczyszczających wody zlewni rzeki Supraśl, o których wspomiano w artykule, a mianowicie spływowi powierzchniowemu z pól uprawnych oraz oczyszczalniom ścieków. Istotną rolę odgrywała również pora roku w której były pobierane próby badawcze jak i możliwość wystąpienia awarii i zrzutu niedostatecznie podczyszczonych ścieków do rzeki. Na jakość wód mają również wpływ zanieczyszczenia organiczne zarówno pochodzenia naturalnego jak i antropogenicznego. Wynikają one z charakterystyki składu podłoża i sposobu zagospodarowania zlewni gdzie przeważają gleby torfowe i tereny zalosione. Płaskie ukształtowanie terenu w górnej części zlewni użytkowanego rolniczo, powoduje migrację, poprzez spływy powierzchniowe, znacznych ilości materii organicznej podlegającej rozkładowi w rzece.

Obliczone korelacje, uzyskane przy pomocy programu STATISTICA 10, wykazały powiązania pomiędzy badanymi parametrami wód zlewni rzeki Supraśl. Korelacje dodatnie uzyskano w większości badanych przypadków, natomiast korelacje ujemnie wystąpiły głównie między tlenem rozpuszczonym a NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (-0,16), fosforami (-0,44), powodem ujemnej korelacji w tym przypadku jest fakt iż związki azotu i fosforu są substancjami biogennymi powodującymi eutrofizację wód powierzchniowych. W wyniku tego procesuje następuje zakwit glonów, pogorszenie warunków wodnych i obniżenie dostępności tlenu w wodzie. Ujemna korelacja tlenu rozpuszczonego z BZT<sub>5</sub> (-0,15) i ChZT<sub>Cr</sub> (-0,29) jest następstwem procesu zapotrzebowania na tlen potrzebnego do rozłożenia materii organicznej. Także barwa (-0,41) i pH (-0,02) wykazują ujemną korelację z tlenem rozpuszczonym ale podanie jednej konkretnej przyczyny wystąpienia tej zależności jest trudne do określenia. Ujemna korelacja występuje także między przewodnością a barwą (-0,35) i ChZT<sub>Cr</sub> (-0,20). Wynika to z faktu iż przewodność jest zależna od występujących w wodach jonów rozpuszczonych soli które mogą powodować lekkie obniżenie tych 2 wskaźników. Większość analizowanych parametrów jakościowych wód wykazywała korelację niską (0,2–0,4) scharakteryzowaną jako zależność wyraźna. Zależności istotne, od 0,4 do 0,6, uzyskano pomiędzy NH<sub>4</sub><sup>+</sup> a siarczanami (0,44) które mogą przedostawać się wspólnie do wód poprzez stosowanie nawozów w rolnictwie a następnie migrować wraz ze spływem powierzchniowym.

Z siarczanami a przewodnością (0,56), między BZT<sub>5</sub> a odczynem pH (0,58) oraz korelację ujemną między barwą a tlenem rozpuszczonym (-0,41). Korelacje wysokie o znaczącej zależności uzyskano w trzech przypadkach a mianowicie pomiędzy NH<sub>4</sub><sup>+</sup> a BZT<sub>5</sub> (0,61), przewodnością a odczynem pH (0,66) oraz między barwą a ChZT<sub>Cr</sub> (0,67). Wysoka korelacja między jonami amonowymi a biologicznym zapotrzebowaniem ma tlen, podobnie jak w przypadku ujemnej korelacji tych jonów z tlenem rozpuszczonym, wynika z występowania zjawiska eutrofizacji. Jony amonowe jako sub-

stancje biogenne powodują zwiększenie się w wodach substancji organicznej co prowadzi do zwiększenia się wskaźnika BZT<sub>5</sub>. Wzrost przewodności i pH może być spowodowany występowaniem w wodach rozpuszczonych zasadowych jonów. Zależność wzrostu barwy wraz z parametrem ChZT<sub>Cr</sub> wynika prawdopodobnie z wprowadzania do wody zanieczyszczeń antropogenicznych jak choćby metali ciężkich powodujących podwyższenie obu tych wskaźników.

Istotnych powiązań między sobą nie wykazały korelacje pomiędzy NH<sub>4</sub><sup>+</sup> a barwą (0,02), siarczanami a fosforanami (0,03), ChZT<sub>Cr</sub> (0,18), barwą (-0,18), między fosforanami a przewodnością (0,01) i odczynem pH (-0,07), odczyn pH a ChZT<sub>Cr</sub> (0,05) i barwą (-0,09) oraz między tlenem rozpuszczonym a przewodnością (0,07) odczynem pH (-0,02), siarczanami (0,08), BZT<sub>5</sub> (-0,15) i NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (-0,16).

Podsumowując wyniki badań wód zlewni rzeki Supraśl z roku 2003-2009 można sformułować następujące wnioski:

1. Wody zlewni rzeki Supraśl można przypisać zgodnie z rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 22 października 2014 r. do II klasy
2. Do najważniejszych źródeł zanieczyszczeń można zaliczyć spływ powierzchniowe z pól uprawnych oraz zrzuty ścieków.
3. Badane parametry wód zlewni rzeki Supraśl wykazują istotne korelację o charakterze niskim, umiarkowanym i wysokim.

#### LITERATURA

- [1] BANASZUK P., *Wodna migracja rolniczych zanieczyszczeń obszarowych do wód powierzchniowych w zlewni górnej Narwi*, Wyd. PB. Białystok 2007, 182.
- [2] DOJLIDO J.R., *Chemia wód powierzchniowych*, Wyd. Ekonomia i Środowisko, Białystok 1995, 342.
- [3] DURKOWSKI T., WORONIECKI T., *Jakość wód powierzchniowych obszarów wiejskich Pomorza Zachodniego*, Zesz. Probl. Post. Nauk Roln. 476, 2001, 365–371.
- [4] IGNATOWICZ K., *Occurrence study of Agro-chemical pollutants in water of Supraśl catchment*, Archives of Environmental Protection, 2009, Vol. 35, No. 4, 69–77.
- [5] KOROL R., BOŻEK A., SZYJKOWSKA U., STROŃSKA M., *Stan jakości wód powierzchniowych wykorzystywanych do ujmowania wody przeznaczonej do spożycia*, Ochrona Środowiska 2003, Vol. 25, No. 3 vol. 25, 17–22.
- [6] NOWAK R., *Wybrane aspekty gospodarki ściekowej na terenach wiejskich*, [w:] (Materiały) VII Ogólnopolska Konferencja Naukowa nt. Kompleksowe i Szczegółowe Problemy Inżynierii Środowiska, Koszalin – Ustronie Morskie 2005.
- [7] *Ocena stanu czystości wód w zlewni rzeki Supraśl w 2008 r.* WIOŚ. Białystok 2009, 5–10.
- [8] PIEKUTIN J., *Ujęcie wody infiltracyjnej na rzecze Supraśl*, Ochr. Środ. Zasobów 2008 Nat, s.72–75
- [9] PIJANOWSKI Z., KANOWNIK W., *Zmienność stężenia wybranych substancji chemicznych w wodach powierzchniowych przepływających przez tereny wiejskie o różnym zagospodarowaniu*, Roczn. AR Poznań, Inż. Środ., 2004, Vol. 19, No. 2, 347–358.
- [10] ROZPORZĄDZENIE MINISTRA ŚRODOWISKA z dnia 22 października 2014 r. w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych oraz środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych.

- [11] SKORBIŁOWICZ E., *Ocena stanu zanieczyszczenia małych cieków w Puszczy Knyszyńskiej*, Acta Agrophysica, 2003, Vol. 1, No. 2, 311–320.
- [12] SKORBIŁOWICZ E., *Ocena jakości środowiska wodnego wybranych rzek powiatu Siemiatycze*, Wydawnictwo ITP, Woda-Środowisko-Obszary Wiejskie, rocznik 2004, tom 4, 429–444.
- [13] SKORBIŁOWICZ E. SKORBIŁOWICZ M., *Quality of well waters in context of the content of nitrogen and phosphorus compounds in the upper Narew river valley*, Journal of Elementology, 2008, Vol. 13, No. 4, 625–635.
- [14] *Wskazówki metodyczne do projektowania regionalnego monitoringu wód powierzchniowych płynących*, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa 2004, 1–23.

#### ANALYSIS OF THE RELATIONSHIP BETWEEN MINERAL APPLICATION COMPONENTS SUPRAŚL RIVER CATCHMENT

The paper presents the results of the parameters surface water river catchment and then the was made attempt to determine the relationship between individual its components. Statistical data were obtained from the Regional Inspectorate for Environmental Protection in Białystok from the period of seven years (2003-2009). Research Supraśl river catchments were made once a month. Work carried out analysis showed a significant correlation between individual components of the river water Supraśl.

*kwasy cytrynowy, biologiczne złożo obrotowe,  
denitryfikacja, zewnetrzne zrodlo wegla organicznego*

Artur MIELCAREK\*, Joanna RODZIEWICZ\*, Paula SZYMCZYK\*,  
Katarzyna MIELCAREK\*\*

## **WSPOMAGANIE PROCESU DENITRYFIKACJI W BIOLOGICZNYM ZŁOŻU OBROTOWYM POPRZEZ ZASTOSOWANIE KWASU CYTRYNOWEGO**

Celem badań było określenie możliwości wspomaganie denitryfikacji w czterostopniowym biologicznym złożu obrotowym. Zanurzenie tarcz wynosiło 40%. Zewnętrzne źródło węgla organicznego podawano do 4 stopnia oczyszczania ścieków. Substrat organiczny stanowił kwas cytrynowy. W badaniach zastosowano dwa czasy hydraulicznego zatrzymania ścieków w komorze – 2 i 24 h. Wydłużenie czasu retencji ścieków gwarantowało wyższą sprawność procesu denitryfikacji. W przypadku fosforu jedynie dłuższy czas zatrzymania ścieków zapewniał zmniejszenie ilości fosforanów w oczyszczonych ściekach. Podczas 24 h zatrzymania ścieków usunięto  $65,5 \pm 6,27$  mg N·m<sup>-2</sup> azotu i  $14,19 \pm 6,89$  mg P·m<sup>-2</sup> fosforu.

### **1. WPROWADZENIE**

Oczyszczanie ścieków podatnych na biologiczny rozkład może zachodzić w układach zarówno z biomasą zawieszoną jak i przytwierdzoną do wypełnienia w postaci błony biologicznej.

Matryca zewnątrzkomórkowych polimerów zapewnia mikroorganizmom stabilność warunków do wzrostu i rozwoju. Dzięki temu technologie oparte na błonie biologicznej charakteryzują się znaczną odpornością na obecność związków toksycznych w dopływających ściekach, odpornością na zmiany ładunków zanieczyszczeń, zmiany

---

\* Katedra Inżynierii Środowiska, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, ul. Warszawska 117a, 10-719 Olsztyn.

\*\* Sekcja Studencka Oddziału Gdańskiego Polskiego Towarzystwa Chemicznego „Hybryda”, Politechnika Gdańska, ul. Gabriela Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk.

obciążenia hydraulicznego, mniejszą ilością biomasy nadmiernej wynoszoną z reaktora, mniejszym zapotrzebowaniem na powierzchnię oraz niższymi kosztami eksploatacji [5].

Błona biologiczna może rozwijać się na różnego rodzaju wypełnieniach, w układach zarówno okresowo zasilanych ściekami, jak i o przepływie ciągłym.

Jednym z rozwiązań jest zastosowanie biologicznego złoża obrotowego, gdzie wypełnienie stanowią współosiowo obracane tarcze o różnym stopniu zanurzenia. W sytuacji, gdy zanurzenie tarcz nie jest całkowite, podczas wynurzenia następuje dyfuzja tlenu do wnętrza błony biologicznej, natomiast po ponownym zanurzeniu następuje wymiana substratów i produktów pomiędzy błoną biologiczną a oczyszczanymi ściekami. Zapewnia to dobre warunki do usuwania związków organicznych. Ponadto stopniowanie takiego układu zapewnia niskie stężenie związków organicznych na dalszych etapach oczyszczania, co stwarza dobre warunki dla przebiegu nityfikacji. Dzięki budowie morfologicznej błony możliwa jest również denitryfikacja w głębszych warstwach, gdzie stężenie tlenu jest niższe.

Denitryfikacja zachodzi efektywnie w obecności łatwo dostępnych związków organicznych. Z tego powodu w przypadku, gdy większość związków organicznych uległa wykorzystaniu w początkowych stopniach oczyszczania, biologiczne złoża obrotowe zapewniają nityfikację, natomiast tylko w niewielkim stopniu pozwalają na usunięcie azotu ze ścieków. Dlatego w Polsce i na świecie poszukiwano nowych rozwiązań, które umożliwiłyby spełnianie coraz bardziej rygorystycznych norm co do jakości ścieków odprowadzanych do odbiornika przy jednoczesnej minimalizacji kosztów eksploatacyjnych. Dobre efekty usuwania związków azotu przez błonę biologiczną uzyskuje się dla systemów wielostopniowych z recyrkulacją ścieków [2, 7, 13]. Innym rozwiązaniem jest wprowadzenie zewnętrznego źródła węgla organicznego, które może stanowić metanol, etanol, glukoza, kwas octowy [1, 4, 8, 14], a także ścieki charakteryzujące się odpowiednim stosunkiem C:(N+P) [9, 13]. Dobre efekty usuwania azotu oraz fosforu w sekwencyjnych reaktorach porcjowych z błoną biologiczną (SBBR) uzyskuje się w obecności kwasu cytrynowego [11, 12].

Kwas cytrynowy jest substancją stałą, nie toksyczną, naturalnie występującą w środowisku. Jest produkowany na skalę przemysłową [3]. Cena rynkowa technicznego kwasu cytrynowego jest zbliżona do ceny kwasu octowego, natomiast niższa w porównaniu do takich substratów jak glukoza, propanol czy etanol [6].

Celem przeprowadzonych badań było określenie możliwości zastosowania zewnętrznego źródła węgla organicznego w postaci kwasu cytrynowego do wspomaganie denitryfikacji w czterostopniowym biologicznym złożu obrotowym w skali laboratoryjnej. Monitorowano również zmiany ilości fosforu w oczyszczonych ściekach.



## 2. METODYKA

Badania przeprowadzono na czterostopniowym biologicznym złoże obrotowym. Wypełnienie złoże stanowił pakiet 32 tarcz, połączonych współosiowo, podzielonych na 4 sekcje (rys. 1). W skład każdej sekcji wchodził pakiet 8 tarcz o powierzchni czynnej  $0,72 \text{ m}^2$ , wykonanych z pleksiglasu (szkła akrylowego), o grubości 1 mm. Zanurzenie tarcz wynosiło 40%. Tarcze obracały się z prędkością  $10 \text{ obr.} \cdot \text{min}^{-1}$ .

W badaniach wykorzystano ścieki syntetyczne, które przygotowano z: bulionu wzbogaconego, skrobi,  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$  oraz wody wodociągowej. Parametry fizykochemiczne ścieków syntetycznych przedstawiono w tabeli 1. Ścieki były podawane na złoże w sposób ciągły. Czas zatrzymania ścieków w jednostkowym stopniu wynosił 2 h. Obciążenie pierwszego stopnia ładunkiem związków organicznych wyrażonych chemicznym zapotrzebowaniem tlenu (ChZT) wynosiło  $17,7 \text{ gO}_2 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ , ładunkiem azotu  $3,7 \text{ gN} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ , natomiast fosforu  $0,5 \text{ gP} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ .



Rys. 1. Czterostopniowe biologiczne złoże obrotowe - od lewej kolejno 1, 2, 3, 4 stopień oczyszczania ścieków

Jako zewnętrzne źródło węgla organicznego dla wspomaganie denitryfikacji zastosowano 2% roztwór kwasu cytrynowego, który wprowadzano do 4 stopnia złoże. Obciążenie ładunkiem związków organicznych 4 stopnia, wynosiło  $3,3 \pm 1,0$  i  $18,1 \pm 0,6 \text{ g O}_2 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$  odpowiednio przed i po wprowadzeniu kwasu cytrynowego. Dawka kwasu cytrynowego została wyznaczona na podstawie wcześniejszych badań [11, 12]. Obciążenie powierzchni tarcz czwartego stopnia złoże ładunkiem azotu wynosiło  $2,4 \pm 0,8 \text{ g N} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ , natomiast fosforu  $0,3 \pm 0,1 \text{ g P} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ .

Tabela 1. Parametry fizykochemiczne ścieków wykorzystanych w badaniach

Wskaźnik	Jednostka	Wartość
Temperatura	°C	20 ± 2
Odczyn	pH	8,22
Chemiczne zapotrzebowanie tlenu (ChZT)	mg O <sub>2</sub> ·dm <sup>-3</sup>	530,5
Azot ogólny	mg Nog· dm <sup>-3</sup>	110,48
Fosfor ogólny	mg P· dm <sup>-3</sup>	14,01

Cykl pracy badawczej obejmował serię wykonywanych po sobie czynności. Początkowo przygotowywano ścieki syntetyczne, które podawano na złoże w sposób ciągły. Kolejnym etapem było odcięcie dopływu ścieków do złoża, jak i uniemożliwienie przepływu medium między poszczególnymi stopniami. Następnie pobrano próbkę kontrolną ścieków z 4 stopnia. Po pobraniu próbki do 4 stopnia wprowadzono dawkę kwasu cytrynowego. Próbkę do analiz pobierano po 2 i 24 h od wprowadzenia kwasu. Końcowym etapem było ponowne podłączenie dopływu oraz pojedynczych sekcji w celu ich przepłukania ściekami syntetycznymi.

Badania wykonano w trzech powtórzeniach w Katedrze Inżynierii Środowiska Wydziału Nauk o Środowisku Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie.

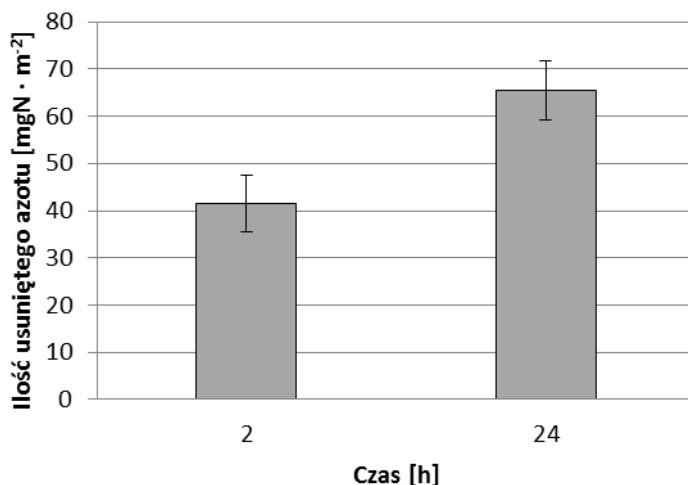
W ściekach przesączonych oznaczano:

- odczyn (z dokładnością do 0,01 pH), temperaturę (z dokładnością do 1 °C) za pomocą pehametru CP-105 waterproof Elmetron, stężenie tlenu rozpuszczonego (z dokładnością do 0,01 mg O<sub>2</sub>·dm<sup>-3</sup>) za pomocą sondy tlenowej WTW Oxi 330i/ SET,
- stężenia substancji organicznych wyrażonych chemicznym zapotrzebowaniem tlenu metodą dwuchromianową (wg PN - 74/C-04578/03),
- fosfor ogólny za pomocą spektrofotometru UV-VIS HACH Lange 5000 DR metodą HACH Lange LCK 348-350,
- azot ogólny za pomocą Analizatora Ogólnego Węgla Organicznego TOC-L CPH/CPN z urządzeniem TNM-L do oznaczania azotu ogólnego metodą „spalania utleniającego-chemiluminescencja”.

### 3. OMÓWIENIE I DYSKUSJA WYNIKÓW BADAŃ

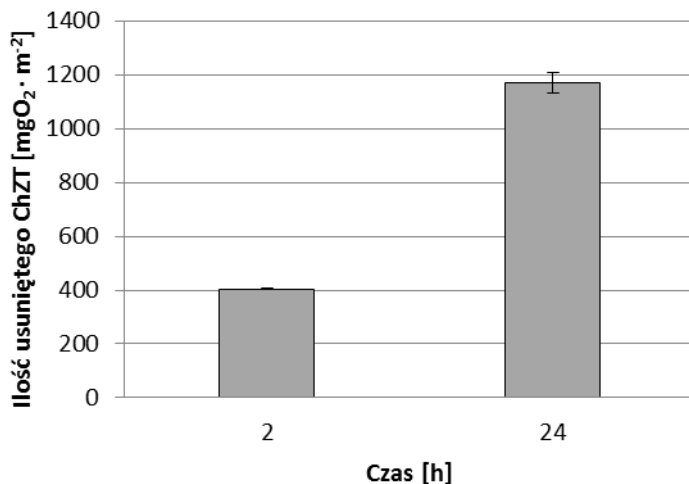
Przeprowadzone badania miały na celu określenie możliwości wspomaganie denitryfikacji w biologicznym złożu obrotowym w skali laboratoryjnej. Jako zewnętrzne źródło węgla organicznego zastosowano kwas cytrynowy. Dopływające do układu ścieki syntetyczne ulegały stopniowemu oczyszczeniu. W pierwszej kolejności (w początkowych stopniach) usunięciu podlegały związki organiczne. W kolejnych

stopniach miała miejsce głównie nityfikacja tak, że w czwartym stopniu występowały jedynie utlenione związki azotu i resztkowe ilości związków organicznych. Po wprowadzeniu kwasu cytrynowego do 4 stopnia złoża ChZT ścieków wynosiło  $542,6 \pm 18,7 \text{ mg O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$ . Dzięki obecności związków organicznych możliwa była denitryfikacja utlenionych na wcześniejszych etapach związków azotu. Podczas 2 h czasu zatrzymania ścieków w komorze usunięciu uległo  $41,6 \pm 6,0 \text{ mg N} \cdot \text{m}^{-2}$ . Dwugodzinny czas zatrzymania ścieków odpowiadał rzeczywistemu czasowi zatrzymania ścieków w komorze w czasie pracy czterostopniowego biologicznego złoża obrotowego. Dalsze zatrzymanie ścieków miało na celu sprawdzenie, czy wydłużenie czasu kontaktu mikroorganizmów błony biologicznej z substratem w postaci kwasu cytrynowego będzie sprzyjać podwyższeniu efektywności procesu denitryfikacji. Stwierdzono dalszy spadek ilości azotanów, a 24 h czasu zatrzymania ścieków umożliwił usunięcie  $65,5 \pm 6,27 \text{ mg N} \cdot \text{m}^{-2}$  (rys. 2).



Rys. 2. Ilość usuniętego azotu ogólnego po 2 i 24 h

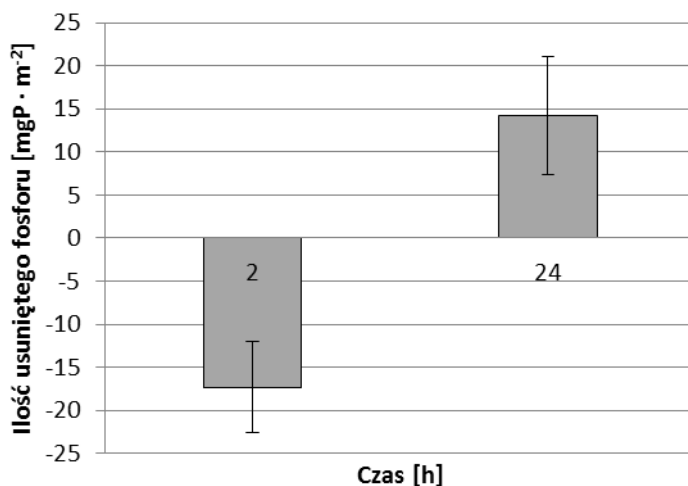
W tym czasie wykorzystane zostało  $403,7 \pm 1,9$  i  $1171,2 \pm 38,1 \text{ mg O}_2 \cdot \text{m}^{-2}$  związków organicznych wyrażonych ChZT odpowiednio dla 2 i 24 h (rys. 3). Odpowiadało to stosunkowi ChZT:N<sub>usuniętego</sub> 10:1 i 18:1 odpowiednio dla 2 i 24 h. Różny stosunek ChZT:N<sub>usuniętego</sub> w zależności od czasu zatrzymania może świadczyć o większym wykorzystaniu związków organicznych przy dłuższym czasie zatrzymania na procesy wzrostu bakterii i tlenowy rozkład, niż na procesy związane z usuwaniem azotu.



Rys. 3. Ilość wykorzystanych związków organicznych wyrażonych ChZT po 2 i 24 h

Szybkość usuwania zanieczyszczeń przez błonę biologiczną zależy od efektywności wymiany substancji w układzie błona biologiczna-ścieki-powietrze. Zarówno stężenie substratu w oczyszczanych ściekach, jak i grubość oraz zewnętrzna powierzchnia błony biologicznej w istotny sposób wpływają na transport substratu wewnątrz błony biologicznej zgodnie z I prawem Ficka. Przy wysokim stężeniu zarówno utlenionych związków azotu, jak i związków organicznych w pierwszych 2 h zatrzymania ścieków w komorze istniała możliwość transportu substratów do głębszych warstw, gdzie przy ograniczonym dostępie tlenu mogła zachodzić denitryfikacja. Wraz ze zmniejszeniem ilości azotanów i kwasu cytrynowego w oczyszczanych ściekach zmniejszał się również transport tych substratów w głąb błony biologicznej. Efektem tego była mniejsza ilość związków organicznych wykorzystanych w denitryfikacji. Wynikało to prawdopodobnie ze stosunkowo wysokiego stężenia tlenu w powierzchniowych warstwach błony biologicznej, mających bezpośredni kontakt z tlenem atmosferycznym. Jednocześnie tlenowy rozkład związków organicznych nie był ograniczony transportem substratu w głąb błony. Średnie stężenie tlenu w oczyszczanych ściekach w czasie badań wynosiło  $6,73 \pm 0,06$ ;  $6,77 \pm 0,25$  i  $6,9 \pm 0,26$  mg O<sub>2</sub>·dm<sup>-3</sup> odpowiednio przed dodaniem kwasu cytrynowego, po 2 i 24 h. Świadczy to o dobrych warunkach do tlenowego rozkładu związków organicznych i nitrifikacji, natomiast denitryfikacja ze względu na to, iż tlen jest korzystniejszym pod względem energetycznym akceptorem elektronów niż azotany, była ograniczona i mogła zachodzić jedynie w głębszych warstwach błony biologicznej pozbawionej dostępu tlenu.

Poza wykorzystaniem związków organicznych oraz usuwaniem azotu, ważnym parametrem z punktu widzenia oczyszczania ścieków jest ilość fosforu wprowadzana do środowiska.



Rys. 4. Ilość usuniętego fosforu całkowitego po 2 i 24 h

W przeprowadzonych badaniach, oprócz wspomaganie denitryfikacji, stwierdzono usunięcie  $14,19 \pm 6,89 \text{ mg P} \cdot \text{m}^{-2}$  w stosunku do ilości fosforanów przed wprowadzeniem kwasu cytrynowego przy 24 h czasie zatrzymania ścieków w komorze (rys. 4). W przypadku jednak gdy czas oczyszczania ścieków wynosił 2 h stwierdzono wzrost ilości fosforanów wynoszący  $17,32 \pm 5,25 \text{ mg P} \cdot \text{m}^{-2}$  (rys. 4). Było to prawdopodobnie wynikiem stresu, jakiemu zostały poddane mikroorganizmy w wyniku znacznego zmniejszenia pH oczyszczanych ścieków z 8,11 do 4,43, wskutek wprowadzenia kwasu cytrynowego. Wraz z wykorzystaniem związków organicznych oraz wzrostem zasadowości w wyniku denitryfikacji pH ścieków ulegało wzrostowi i po 24 h oczyszczania wynosiło średnio 8,31.

#### 4. PODSUMOWANIE

Wprowadzenie kwasu cytrynowego do 4 stopnia oczyszczania w układzie cztero-stopniowych biologicznych złożeń obrotowych z niepełnym zanurzeniem tarcz pozwoliło na zwiększenie ilości usuwanego azotu. Miało to miejsce zarówno przy 2 jak i przy 24 h czasie zatrzymania ścieków w komorze. Wydłużenie czasu retencji spowodowało wzrost efektywności usuwania azotu. Można zakładać, że wydłużenie czasu retencji ścieków w stopniu złoża, do którego doprowadzano kwas cytrynowy z 2 do 24 godzin gwarantowałoby wyższą sprawność procesu denitryfikacji. W przypadku fosforu jedynie dłuższy czas zatrzymania ścieków zapewniał zmniejszenie ilości fosforanów w oczyszczonych ściekach. Ponadto stwierdzono, że najbardziej efektywne wykorzy-

stanie substratu organicznego podczas denitryfikacji miało miejsce w pierwszych godzinach i wraz z upływem efektywność zmniejszała się.

#### LITERATURA

- [1] AKUNNA J.C., BIZEAU C., MOLETTA R., *Nitrate and nitrite reductions with anaerobic sludge using various carbon-sources—glucose, glycerol, acetic-acid, lactic-acid and methanol*, Water Research, 1993, Vol. 27, 1303–1312.
- [2] AYOUB G.M., SAIKALY P., *The combined effect of step – feed and recycling on RBC performance*, Water Research, 2004, Vol. 38, 3009–3016.
- [3] BEROVIC M., LEGISA M., *Citric acid production*, Biotechnol. Annu. Rev., 2007, Vol. 13, 303–343.
- [4] CHRISTENSSON M., LIE E., WELANDER T., *A comparison between ethanol and methanol as carbon sources for denitrification*, Water Science and Technology, 1994, Vol. 30, 83–90.
- [5] CORTEZ S., TEIXEIRA P., OLIVEIRA R., MOTA M., *Rotating biological contactors: a review on main factors affecting performance*, Reviews in Environmental Science and biotechnology, 2008, Vol. 7 (2), 155–172.
- [6] <http://www.alibaba.com/trade/search?fsb=y&indexarea=producten&catid=&searchtext=citric+acid>, 11.02.2015.
- [7] HIRAS D.N., MANARIOTIS I.D., GRIGOROPOULOS S.G., *Organic and nitrogen removal in a two-stage rotating biological contractor treating municipal wastewater*, Bioresource Technology, 2004, Vol. 93, 91–98.
- [8] HOLLENDER J., VAN DER KROL D., KORNBBERGER L., GIERDEN E., DOTT W., *Effect of different carbon sources on the enhanced biological phosphorus removal in a sequencing batch reactor*, World J. Microbiol. Biotechnol., 2002, Vol. 18, 355–360.
- [9] JANCZUKOWICZ W., MIELCAREK A., RODZIEWICZ J., OSTROWSKA K., JÓŹWIAK T., KŁODOWSKA I., KORDAS M., *Charakterystyka jakościowa ścieków powstających w browarach i słodowniach*, Annual Set the Environment Protection, 2013, Vol. 15, 729–748.
- [10] MIELCAREK A., JANCZUKOWICZ W., OSTROWSKA K., JÓŹWIAK T., KŁODOWSKA I., RODZIEWICZ J., ZIELIŃSKI M., *Biodegradability evaluation of wastewaters from malt and beer production*, J. Inst. Brew., 2013, Vol. 119, 242–250.
- [11] MIELCAREK A., RODZIEWICZ J., JANCZUKOWICZ W., THORNTON A., *The feasibility of citric acid as external carbon source for biological phosphorus removal in a sequencing batch bio-film reactor (SBBR)*, Biochemical Engineering Journal, 2015, Vol. 93, 102–107.
- [12] MIELCAREK A., RODZIEWICZ J., KUPCZYK K., ROKICKA M., *Wpływ rodzaju zewnętrznego źródła węgla organicznego na szybkość denitryfikacji*, [w:] Interdyscyplinarne zagadnienia w inżynierii i ochronie środowiska, pod red. T.M. TRACZEWSKIEJ i B. KAŹMIERCZAKA, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2014, 543–551.
- [13] MOHSENI-BANDPI A., ELLIOTT D. J., *Nitrate removal from groundwater using an anoxic aerobic rotating biological contractor*, Water Science and Technology, 1996, Vol. 34, No. 1-2, 323–330.
- [14] XU Y., *Volatile fatty acids carbon source for biological denitrification*, J. Environ. Sci., 1996, Vol. 8, 257–268.

## RBC DENITRIFICATION PROCESS ENHANCING BY CITRIC ACID ADDITION

The aim of the study was to determine the possibility of denitrification process enhancing in a four stage rotating biological contactor by external carbon source application. The discs submergence was about 40% of their diameter. Citric acid used as external organic carbon source was fed to the 4<sup>th</sup> stage RBC. Two hydraulic retention time (HRT) of wastewater in the chamber – 2 and 24 h were applied. It was stated, that HRT increase influenced on higher efficiency of denitrification. In the case of phosphorus removal, only a longer HRT (24 h) guaranteed a reduction in the amount of phosphorus in treated wastewater.  $65,50 \pm 6,27$  mg N·dm<sup>-3</sup> of nitrogen and  $14,19 \pm 6,89$  mg P·dm<sup>-3</sup> of phosphorus were removed for HRT equal 24 h.

*próbki wody, intensywne opady, zmiany jakości wody,  
mętność, naturalna materia organiczna, powtarzalność*

Paweł MILLER\*

## **WPLYW INTENSYWNYCH OPADÓW NA USUWANIE MĘTNOŚCI Z WÓD NATURALNYCH**

Próbki wody pobierane były z rzeki Rudawy w dwóch seriach badawczych: w dniach 1–7 maja i 3–5 czerwca 2012 roku. W okresach poborów miały miejsce intensywne opady, co spowodowało istotne zmiany jakości pobieranej wody. Badania wykazały, że skład chemiczny tych próbek wyraźnie różnił się w kolejnych seriach, co można tłumaczyć zróżnicowaniem: intensywności i czasu trwania opadów, długości okresu bezdeszczowego, itd. Próbki poddano oczyszczeniu poprzez koagulację w układzie objętościowym, przyjmując jako wiodący parametr jakościowy uzyskany spadek mętności. Otrzymane wyniki były zróżnicowane, aczkolwiek podstawowa zasada (większa dawka koagulantu – większy spadek mętności) została zachowana. Próbki wody surowej pobrane przed opadami były relatywnie czyste, o mętności w granicach od 3 do 5 NTU, natomiast próbki pobrane w czasie opadów były silnie zanieczyszczone, o mętności ponad 100 NTU. Stwierdzono wysokie ryzyko pojawienia się „koloidów chronionych” w próbkach pobranych po intensywnych opadach, co prowadziło do wystąpienia wyjątkowo dużej frakcji hydrofilowej w ogólnej zawartości NOM (ang. Natural Organic Matter) – naturalnej materii organicznej. Precyzyjne prognozy zmian jakości wody są bardzo trudne do skonstruowania, równie trudne do skonstruowania są jakiegokolwiek uproszczone i powtarzalne procedury dozowania koagulantu; ustalanie wielkości dawki musi być prowadzone na bieżąco.

### **1. OPIS ZAKŁADU UZDATNIANIA WODY “RUDAWA”**

Zakład uzdatniania wody “Rudawa” (ZUW “Rudawa”) znajduje się w Krakowie. Przeprowadzane jest w niej wysokoefektywne uzdatnianie wody, odpowiednie dla kategorii wody A3 (bez ozonowania). Schemat technologiczny jest konwencjonalny – obejmuje utlenianie, koagulację objętościową, sedymentację, filtrację na złożu piaszkowym i chemiczną dezynfekcję (dwutlenek chloru). Jako koagulant stosowany jest PAX-16, związek oparty na polichlorku glinu. Dobowa wydajność Zakładu obecnie

---

\* Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki, ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków, p.miller@onet.eu.



utrzymywana jest na poziomie 55 tys. m<sup>3</sup> wody, wydajność maksymalna wynosi 70 tys. m<sup>3</sup>. Obsługuje on kilka północnych dzielnic Krakowa, m.in. Bronowice, dostarczając wodę ok. 210000 konsumentom [1].

Źródłem wody uzdatnianej w Zakładzie jest rzeka Rudawa. Ma ona długość 35,8 km, powierzchnia jej zlewni wynosi 318,3 km<sup>2</sup>. Podłoże koryta rzeki złożone jest przede wszystkim z wapieni, co generuje znaczne właściwości buforowe wody. Badane próbki wody pobrane zostały bezpośrednio z koryta, w odległości ok. 800 m od Zakładu, w dół nurtu.

## 2. CEL BADAŃ

Celem pracy badawczej było określenie stopnia zmian jakości wody w rzece Rudawie, wynikających z intensywnych opadów deszczu, zbadanie stopnia ich powtarzalności oraz ocena efektywności procesu koagulacji w oczyszczaniu tej wody. Artykuł opisuje rezultaty prób optymalizacji wielkości dawki koagulantu. Podstawowym założeniem było zbadanie próbek wody pobranych przed opadami (po co najmniej trzech tygodniach zupełnego braku opadów), w czasie intensywnych opadów oraz do 24 godzin po ich zakończeniu bądź znacznym zelzeniu.

W badaniu zmian jakości wody skoncentrowano się na mętności. O przyjęciu tego właśnie wskaźnika jakości zadecydowały dwa powody: po pierwsze mętność jest, obok barwy, podstawowym wskaźnikiem zanieczyszczenia obniżanym w procesie koagulacji [5]. Po drugie: wieloletnie badania jakości wody w Rudawie wskazują, iż mętność jest tam zdecydowanie większym problemem niż barwa. Formalne wymagania jakościowe w zakresie barwy są bowiem przez tę wodę przekraczane przeciętnie dwukrotnie, w zakresie mętności zaś – przeciętnie trzydziestokrotnie. Mętność próbek mierzona była przy użyciu nefelometrycznego mętnościomierza, poprzez pomiar natężenia światła rozproszonego przez obecną w wodzie frakcję koloidalną, będącą źródłem mętności. Wyniki pomiarów wyrażono za pomocą nefelometrycznych jednostek mętności (ang. nephelometric turbidity units – NTU) [4]. Zgodnie z obecnie obowiązującymi normami jakości woda przeznaczona do spożycia przez ludzi nie może mieć mętności przekraczającej 1 NTU.

Drugim celem pracy było zbadanie stopnia powtarzalności zmian jakości wody spowodowanych przez intensywne opady deszczu. Przewidywano, że ogólne zmiany charakterystyki, właściwości i składu wody będą podobne w obu turach, jednakże pojawią się zauważalne różnice co do ich postaci oraz, przede wszystkim, skali. Ewentualne stwierdzenie dużej powtarzalności zaowocowałoby możliwością zwiększenia niezawodności ZUW „Rudawa”, ponieważ umożliwiłoby lepsze prognozowanie zmian jakości ujmowanej wody. Wiązałyby się z tym także możliwości większego

zautomatyzowania procesu uzdatniania, np. poprzez stworzenie uproszczonych i powtarzalnych procedur dawkowania koagulantów.

W toku pracy szczególną uwagę przywiązywano także do zawartości w badanych próbkach wody naturalnej materii organicznej (ang. NOM – Natural Organic Matter) oraz jej cech i właściwości. NOM jest definiowana jako złożona warstwa organicznych substancji występująca we wszystkich wodach naturalnych, szczególnie powierzchniowych [2]. Jej obecność w wodach naturalnych jest rezultatem interakcji, jakie zachodzą między geosferą (przede wszystkim biosferą) a cyklem hydrologicznym. Skład, stężenie i właściwości NOM są bardzo zróżnicowane w wodach o różnym pochodzeniu; kształtują je biologiczne, chemiczne, geologiczne i klimatyczne procesy zachodzące w otoczeniu danego źródła wody [7]. Co więcej, cechy te często zmieniają się sezonowo, m.in. wskutek zmian temperatury powietrza oraz zdarzeń w rodzaju dużych opadów deszczu lub topnienia pokrywy śnieżnej [9].

NOM występujący w wodach podzielić można na dwie frakcje: hydrofilową i hydrofobową [3]. Pierwsza z nich składa się przede wszystkim z alifatycznych związków azotu i węgla, jak węglowodany, kwasy karboksylowe i białka. Druga frakcja to głównie kwasy humusowe i fulwowe, zawierać się w niej mogą także fenole i związki aromatyczne [6]. Podział ten jest istotny z sanitarnego punktu widzenia, ponieważ frakcje te znacznie różnią się pod względem podatności na koagulację, jak również inne metody usuwania [6]. Generalnie związki należące do frakcji hydrofobowej są efektywniej usuwane na drodze koagulacji, szczególnie te o dużej masie molowej.

NOM w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi może powodować wiele niepożądanych właściwości, m.in. organoleptycznych (barwa, zapach i smak) i chemicznych (wzrost korozyjności). Ponadto, obecność niektórych związków sprzyja rozwojowi mikroorganizmów chorobotwórczych. Wreszcie, wiele związków humusowych, często wchodzących w skład hydrofobowej frakcji NOM, w toku uzdatniania przyczynia się do powstawania ubocznych produktów dezynfekcji, spośród których wiele ma działanie rakotwórcze lub mutagenne. Wszystko to sprawia, że usunięcie NOM z wody jest jednym z najważniejszych zadań przed dostarczeniem jej do konsumentów.

Spodziewane były następujące efekty intensywnych opadów deszczu:

- znaczący wzrost mętności wody w Rudawie,
- wzrost stężenia NOM,
- zwiększenie udziału frakcji hydrofobowej w ogóle NOM, zwłaszcza związków o dużej masie molowej.

Powyższe zjawiska należą do normalnych efektów spływu powierzchniowego: wody opadowe, spływając po powierzchni gruntu, wymywają znajdujące się w nim substancje chemiczne, transportując je następnie do rzeki. Na obszarze zlewni rzeki Rudawy nie ma żadnych większych zakładów przemysłowych, ani też sztucznie nawożonych upraw, co za tym idzie gleba cechuje się tam bardzo niską zawartością zanieczyszczeń antropogenicznych. Wskutek spływu powierzchniowego do wód Ruda-

wy dostają się głównie związki humusowe pochodzenia naturalnego, wchodzące zatem w skład NOM.

Na ilość, jak i na charakterystykę związków trafiających do rzeki wskutek spływu powierzchniowego istotny wpływ mają przede wszystkim trzy czynniki pogodowe:

1) intensywność opadów – im wyższa intensywność, tym większa ilość wymytych z gleby substancji,

2) warunki atmosferyczne, m.in. temperatura powietrza – ma wpływ na przebieg procesu humifikacji, jak również na twardość gruntu,

3) długość okresu bezdeszczowego – generalnie im dłużej opady nie będą występować, tym większa ilość substancji humusowych zgromadzi się w przypowierzchniowej warstwie gleby.

### 3. PROCEDURY PRACY BADAWCZEJ

Próbki wody pobrane zostały w dwóch seriach badawczych: serii (turze) I w dniach 1–7 maja 2012 oraz w turze II w dniach 3–5 czerwca tegoż roku. Wybór czasu poborów podyktowany był odpowiednimi warunkami pogodowymi, tj. opadami deszczu o intensywności tak dużej, że spowodowały wzrost mętności w Rudawie (znacznie) powyżej 100 NTU, poprzedzonymi kilkoma tygodniami zupełnego braku opadów. Obie tury obejmują próbki pobrane przed opadami, w czasie opadów oraz do 24 godzin po zakończeniu bądź znacznym zelzeniu opadów. Tura I liczyła 7 próbek, tura II zaś – 4. Po pobraniu każdą z próbek przetransportowano do laboratorium Katedry Technologii Środowiskowych Wydziału Inżynierii Środowiska Politechniki Krakowskiej.

Każdą z próbek wody podzielono na cztery części, z których trzy zostały poddane oczyszczeniu poprzez:

1) przesączenie przez twardy sączek,

2) koagulację siarczanem (VI) glinu w postaci płynnej,

3) koagulację PAXem-18.

Czwarta część pozostała surowa, bez zmian.

Każdą z części każdej z próbek poddano analizom, na które składały się pomiary:

a) mętności – za pomocą mętnościomierza EUTECH INSTRUMENTS TN-100,

b) absorbancji UV (dł. fali  $\lambda = 254$  nm) – za pomocą spektrofotometru UNICAM 8625,

c) pH,

d) temperatury.

Wyjątkiem były części próbek poddane przesączeniu, w których wykonano jedynie pomiary a) i b).

Dla każdej z próbek oczyszczanie poprzez koagulację objętościową przeprowadzono kilkakrotnie, różnicując wielkość dawki określonego koagulantu. Dawki te wynosiły: 3, 5, 10 i 20 mg/dm<sup>3</sup>, oraz dodatkowo 50 mg/dm<sup>3</sup> dla próbek o mętności wyjątkowo wysokiej. Kilka próbek poddano dodatkowemu badaniu – pomiarowi utlenialności. Po zmierzeniu zarówno wartości absorbancji UV, jak i utlenialności, możliwe stało się obliczenie wartości absorbancji właściwej (SUVA), poprzez podzielenie absorbancji UV przez utlenialność. Wartość SUVA dostarcza informacje o frakcji NOM obecnej w wodzie – przede wszystkim o przeciętnej masie molowej związków wchodzących w jej skład oraz o wzajemnych proporcjach frakcji hydrofilowej i hydrofobowej.

#### 4. WYNIKI BADAŃ

W obydwu turach próbki pobrane przed opadami były dosyć przejrzyste – ich mętność wahała się między 3 a 5 NTU. Z kolei te pobrane w czasie opadów były bardzo mętne, osiągając maksymalnie 225 (tura I) i 135 (tura II) NTU. Wreszcie, próbki pobrane po zakończeniu (bądź znacznym zelzeniu) opadów były, naturalnie, czystsze, lecz ich mętności mocno się różniły, rozciągając się od 6 i 12 NTU (tura I) do 40 NTU (tura II).

Osiągnięta w toku badań efektywność koagulacji była bardzo mocno zróżnicowana, jednakże podstawowa zasada konwencjonalnej koagulacji (tj. większa dawka koagulantu – większe obniżenie mętności), została zachowana. Zaobserwowano pewną ciekawą zależność: przy niskich dawkach koagulantu (3 i 5, czasami też 10 mg/dm<sup>3</sup>) większą efektywnością odznaczał się siarczan (VI) glinu, natomiast przy dawkach wyższych (20 i 50 mg/dm<sup>3</sup>) bardziej efektywny był PAX-18. Nawet najwyższym dawkom obu koagulantów nie udało się wystarczająco (tj. do 1 NTU) oczyścić próbek najbardziej mętnych. Przesączenie przez twardy sączonek obniżało mętność z efektywnością porównywalną do PAXu-18 w najwyższej dawce.

Kolejnym ciekawym zjawiskiem okazały się zmiany wartości SUVA. Początkowo, dla próbek pobranych przed opadami (w obu turach) jej wartość była dość niska, co oznaczało niską przeciętną masę molową związków wchodzących w skład NOM, jak również dominujący udział frakcji hydrofilowej. Opady spowodowały znaczący wzrost wartości SUVA: trzyipółkrotny w turze I i dwukrotny w turze II. Oznacza to, iż udział frakcji hydrofobowej zwiększył się, podobnie jak przeciętna masa molowa związków. Następnie, po zakończeniu (bądź zelzeniu) opadów, udział frakcji hydrofobowej wrócił do normy, tj. do stanu sprzed opadów, jednakże efektywność koagulacji okazała się znacząco niższa niż przed opadami. Najbardziej prawdopodobnym tego powodem jest pojawienie się tzw. „koloidów chronionych” [7] – związków hydrofobowych nabierających właściwości hydrofilowych na skutek zaadsorbowania na swej

powierzchni polipeptydów, protein, białek lub substancji powierzchniowo czynnych. Finalnie jednak, im więcej czasu minęło od zakończenia (bądź zelzenia) opadów, tym efektywniejsza ponownie stawała się koagulacja, jak pokazały pomiary dwóch ostatnich próbek z obu tur. Koagulacja nie wpływała znacząco na wartości SUVA, jeśli były one niskie – zmiany były raczej niewielkie i jedynie wysokie dawki koagulantów powodowały spadek tych wartości; niskie dawki prowadziły do ich wzrostu. Z drugiej strony: wysokie wartości SUVA były znacząco obniżane nawet przy niskich dawkach koagulantów, przy czym im wyższą dawkę zastosowano, tym większy osiągnięto spadek wartości SUVA.

Nie stwierdzono wpływu temperatury wody, ani też jej odczynu pH na efektywność koagulacji w zakresie usuwania mętności.

Poniżej przedstawiono wyniki pomiarów jednej z próbek (próbka nr 9, tura II). Są one zawarte w czterech tabelach i czterech wykresach przedstawiających: mętność, absorbcję UV, pH, temperaturę, utlenialność i absorbcję właściwą (SUVA). Niebieski kolor oznacza wodę surową i wodę przesączoną przez twardy sączek, czerwony to woda po koagulacji siarczanem (VI) glinu, zaś zielony – po koagulacji PAXem-18. Liczby: 3, 5, 10, 20 i 50 opisują wielkość dawki koagulantu w  $\text{mg}/\text{dm}^3$ .

Tabela 1. Wyniki pomiarów wody surowej i po przesączeniu przez twardy sączek

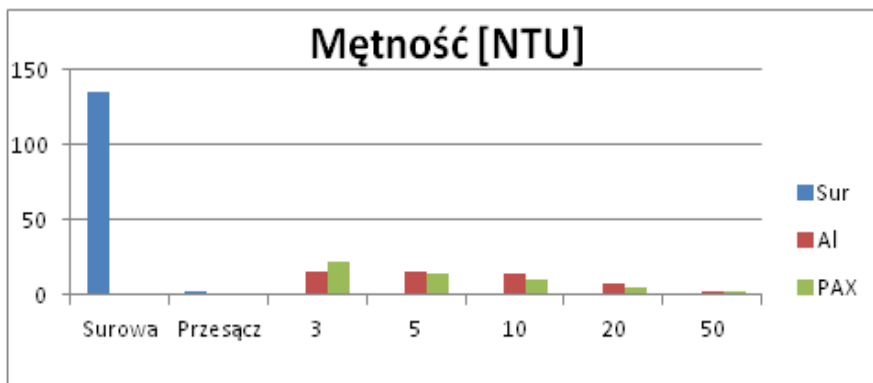
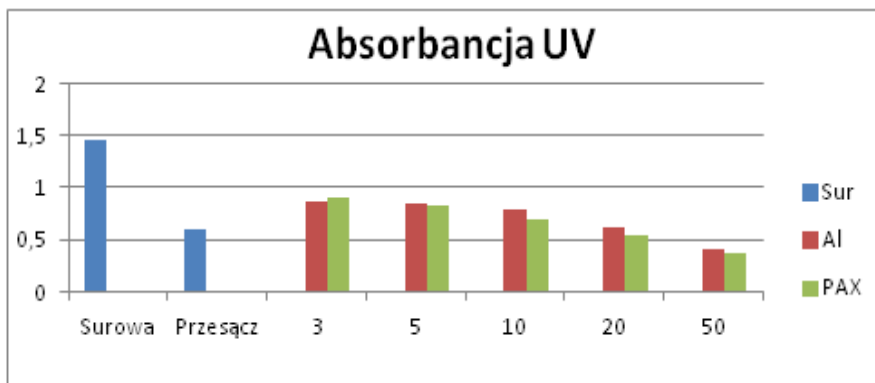
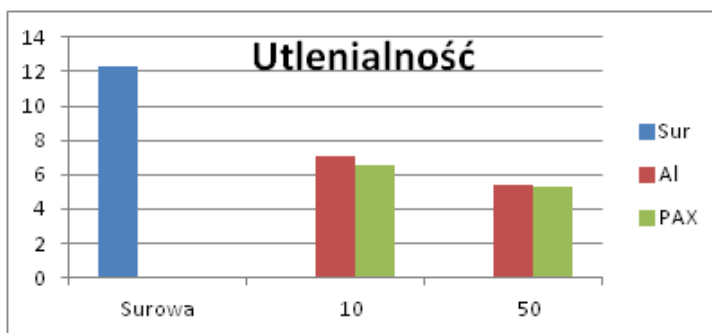
	Surowa	Przesącz
Mętność [NTU]	135	2,66
pH	7,59	-
Temperatura [°C]	19	-
Absorbancja ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ )	1,447	0,605

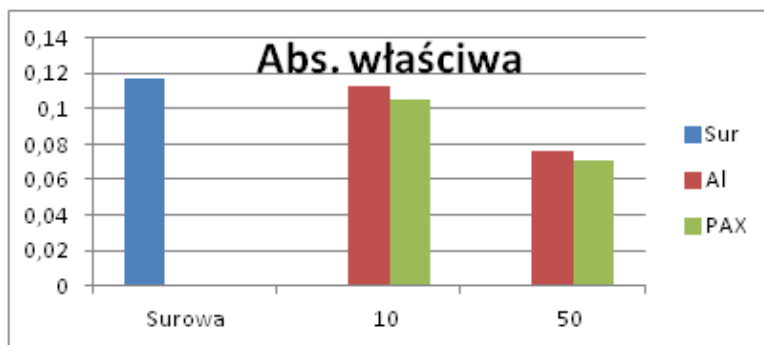
Tabela 2. Wyniki pomiarów wody po koagulacji siarczanem (VI) glinu

Mętność [NTU]	Dawka koagulantu [ $\text{mg}/\text{dm}^3$ ]				
	3	5	10	20	50
pH	15,9	15,0	14,3	7,35	2,83
Temperatura [°C]	7,48	7,7	7,57	7,49	7,1
Absorbancja ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ )	20,7	21,1	20,6	21	21,3
Mętność [NTU]	0,858	0,847	0,798	0,615	0,411

Tabela 3. Wyniki pomiarów wody po koagulacji PAXem-18

Mętność [NTU]	Dawka koagulantu [ $\text{mg}/\text{dm}^3$ ]				
	3	5	10	20	50
pH	21,6	14,7	10,7	5,53	2,29
Temperatura [°C]	7,57	7,77	7,64	7,57	7,26
Absorbancja ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ )	21	21,4	21	21,4	21,4
Mętność [NTU]	0,895	0,829	0,687	0,535	0,377

Rys. 1. Zależność mętności (NTU) od wielkości dawki koagulantu (mg/dm<sup>3</sup>)Rys. 2. Zależność wartości absorbancji UV ( $\lambda = 254$  nm) od wielkości dawki koagulantu (mg/dm<sup>3</sup>)Rys. 3. Zależność utlenialności (mgO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>) od wielkości dawki koagulantu (mg/dm<sup>3</sup>)



Rys. 4. Zależność wartości absorpcji właściwej (SUVA) od wielkości dawki koagulantu (mg/dm<sup>3</sup>)

Tabela 4. Wyniki pomiarów utlenialności i absorpcji właściwej

	Surowa	Koagulant			
		Siarczan (VI) glinu		PAX-18	
		10 [mg/dm <sup>3</sup> ]	50 [mg/dm <sup>3</sup> ]	10 [mg/dm <sup>3</sup> ]	50 [mg/dm <sup>3</sup> ]
Utlenialność [mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ]	12,3	7,1	5,4	6,5	5,3
Absorbancja właściwa	0,117642	0,112394	0,076111	0,105692	0,071132

Próbka nr 9 cechowała się największą mętnością spośród wszystkich próbek tury II. Została pobrana 4 czerwca 2012 o godzinie 8.00, w czasie intensywnych opadów, po trwającym cztery tygodnie (czyli od czasu tury I) okresie bezdeszczowym. Jak oczekiwano, spływ powierzchniowy spowodował bardzo wysoką mętność wody – 135 NTU. Obydwa testowane koagulanty, nawet przy najniższych dawkach, spowodowały znaczące obniżenie mętności, aczkolwiek poziom wymagany do zakwalifikowania wody jako odpowiedniej do spożycia przez ludzi (1 NTU) nie został osiągnięty. Poprzez przesączenie przez twardy sączone osiągnięto oczyszczenie na poziomie odpowiadającym koagulacji (obydwoma koagulantami) dawką 50 mg/dm<sup>3</sup>. Wartość absorpcji właściwej była wyraźnie wyższa niż w próbce pobranej przed opadami (wynosiła w niej 0,062), co oznacza, że hydrofobowa frakcja NOM znacząco zwiększyła swój udział, ponadto wzrosła przeciętna masa molowa związków wchodzących w skład NOM. Koagulacja doprowadziła do obniżenia tej wartości, choć dopiero przy wysokiej dawce (50 mg/dm<sup>3</sup>) koagulantów; przy średniej dawce (10 mg/dm<sup>3</sup>) spadek był bardzo niewielki.

## 5. WNIOSKI

Powtarzalność wyników pomiarów otrzymanych w turze II względem tury I była relatywnie niewielka. Szczególnie rzucały się w oczy następujące różnice:

- Mętność wody surowej zmieniała się co prawda wg podobnego wzoru, jednakże z mocno zauważalną różnicą skali.

- Podobnie było ze zmianami wartości absorpcji właściwej.

- Ponadto, dało się zauważyć różnice w zmianach efektywności koagulacji, tak siarczanem (VI) glinu, jak i PAXem-18; czasem zmiany te bardzo różniły się od szacowanych (na podstawie wartości SUVA), co najprawdopodobniej związane było z pojawieniem się „kolloidów chronionych”.

Podstawowym źródłem wykazanych różnic była pogoda, a ściślej: różnice warunków pogodowych między turą I a II. Tury różniły się między sobą pod względem intensywności i czasu trwania opadów, długości okresu bezdeszczowego poprzedzającego je, temperatury i wilgotności powietrza, itd. Wszystko to miało wpływ na fizykochemiczną charakterystykę wody, jak również na stężenie i skład obecnych w niej zanieczyszczeń, a różnice na tych polach wygenerowały różnice w wynikach pomiarów.

Silna zależność cech jakościowych wody rzecznej od warunków pogodowych czyni bardzo trudnym, dokładną prognozę przebiegu procesów technologicznych wchodzących w skład uzdatniania tej wody. Każda bowiem zmiana składu zanieczyszczeń obecnych w wodzie, bądź jej charakterystyki fizykochemicznej, spowoduje zmianę w przebiegu tych procesów. Podobnie jak przy prognozowaniu pogody, występuje tu zjawisko „efektu motyla”, które sprawia, iż nie da się poznać wszystkich istotnych czynników z dokładnością na tyle dużą, by przewidywać zmiany dokładnie i długoterminowo. Możliwe są tylko prognozy ogólne i sięgające najwyżej kilka dni do przodu.

Uzdatnianie wody z rzeki Rudawy w okresie mocno podwyższonej mętności (powyżej 100 NTU) jest złożonym procesem. Niemożliwe jest skonstruowanie uproszczonych i powtarzalnych procedur dawkowania koagulantów; konieczne jest dostosowywanie dawki na bieżąco, zależnie od zmian zachodzących w rzece, w taki sposób jak pokazano to w wykonanych i prezentowanych badaniach.

## LITERATURA

- [1] BALCERZAK W., RYBICKI S.M., *Pilot scale experiments on surface water treatment sequence including ozonation and adsorption processes*, Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA, 2011, Vol. 60, No. 7, 459–467.
- [2] BEKBOLET M., i in., *Application of oxidative removal of NOM to drinking water and formation of disinfection by-products*, Desalination, 2005, No. 176.



- [3] FABRIS R. i in., *Comparison of NOM character in selected Australian and Norwegian drinking waters*, Water Research, 2008, No. 42.
- [4] GRAY N.F., *Water Technology. An introduction for Environmental Scientists and Engineers*, Third Edition, Elsevier Ltd., 2010.
- [5] KOWAL A.L., ŚWIDERSKA-BRÓŹ M., *Oczyszczanie wody*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1996.
- [6] MATILAINEN A., i in., *Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: A review*, Advances in Colloid and Interface Science, 2010, No. 159.
- [7] MATILAINEN A. i in., *An overview of the methods used in the characterisation of natural organic matter (NOM) in relation to drinking water treatment*, Chemosphere, 2011, No. 83.
- [8] NAWROCKI J. (red.), *Uzdatnianie wody. Procesy fizyczne, chemiczne i biologiczne*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2010.
- [9] RATNAWEERA H. i in., *Influence of physical-chemical characteristics of natural organic matter (NOM) on coagulation properties: an analysis of eight Norwegian water sources*, Water Science and Technology, 1999, No. 40.

#### IMPACT OF INTENSIVE RAINFALL ON TURBIDITY REMOVAL FROM NATURAL WATERS – RESEARCH PAPER

Water samples were collected from the Rudawa river on two periods: on May 1–7 and on June 3–5, in the year 2012. During those periods heavy rains took place, resulting in distinctive changes of the quality of the collected water. It should be mentioned that those changes of the quality varied one from another due to the differences of following factors: intensity and duration of the rain, duration of non-raining period etc. Paper describes laboratory measurements and analyses, which were completed during studies. Results obtained were highly diversified, though the main rule (bigger dose of coagulant, higher turbidity removal) was sustained. Samples collected before the rain were quite clean, with turbidity ranged from 3 to 5 NTU, while samples collected during the rain were highly contaminated, with turbidity much higher than 100 NTU. High probability of “protected colloids” occurrence in the samples collected after heavy rains was noted, leading to the occurrence of exceptionally big hydrophilic fraction in general NOM (Natural Organic Matter) concentration. Accurate predictions of the changes of the water quality are very hard to be made, and so any simplified and repeatable routines of coagulant dosing are equally difficult to be made out; setting the size of the dose has to be done online.

Mateusz MUSZYŃSKI-HUHAJŁO\*

## CZĘŚCIOWA NITRYFIKACJA JAKO ISTOTNY ELEMENT NOWOCZESNYCH METOD USUWANIA AZOTU ZE ŚCIEKÓW

Ostatnie lata przyniosły wiele nowych rozwiązań technicznych mających na celu poprawę efektywności usuwania azotu ze ścieków. Jest to naturalna odpowiedź na coraz wyższe standardy ścieków oczyszczonych oraz dążenie do zmniejszania energochłonności oczyszczalni ścieków na całym świecie. W pracy przeanalizowano doniesienia literaturowe dotyczące częściowej nitryfikacji – kluczowego procesu dla wielu innowacyjnych metod usuwania azotu stanowiących alternatywę dla klasycznych układów opierających się wyłącznie na nitryfikacji – denitryfikacji. Przedstawiono podstawy omawianego zjawiska oraz wybrane czynniki wywołujące inhibicję II fazy nitryfikacji.

### 1. WSTĘP

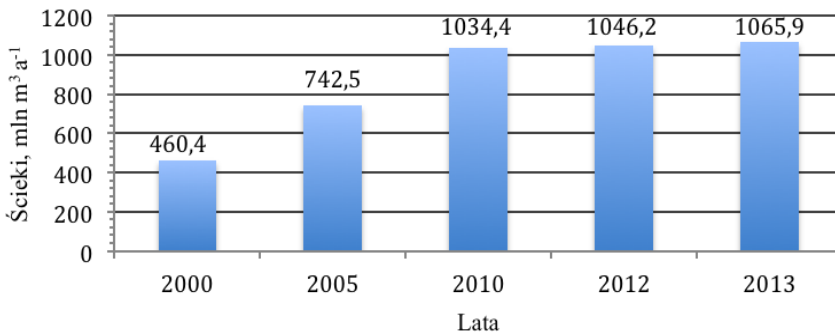
Nitryfikacja, będąca jednym z procesów składających się na cykl przemian azotu w przyrodzie, znalazła swoje praktyczne zastosowanie w biologicznym oczyszczaniu ścieków z początkiem lat 60. ubiegłego wieku. Zaproponowany wtedy przez Wuhrmanna układ tlenowo-anoksyczny (OA, *ang. Oxic-Anoxic*) umożliwił wykorzystanie zdolności bakterii nitryfikacyjnych do utleniania azotu amonowego i następnie redukcję powstałych form azotu przez bakterie denitryfikacyjne [15]. Późniejszy rozwój tej koncepcji, w postaci transformacji do układu AO (*ang. Anoxic-Oxic*) oraz dalsze modyfikacje, stworzył efektywne narzędzie do usuwania biogenów ze ścieków na długie lata.

Zmieniająca się sytuacja gospodarcza oraz zaostrzające się wymagania dotyczące jakości ścieków oczyszczonych, stawiają przed zakładami oczyszczania ścieków coraz wyższe wymogi. Zmusza to odpowiednie instytucje do poszukiwania nowoczesnych rozwiązań będących alternatywą lub wsparciem dotychczasowych metod. W Polsce,

---

\* Politechnika Wroclawska, Wydział Inżynierii Środowiska, Katedra Technologii Oczyszczania Wody i Ścieków, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, m.muszynski.huhajlo@gmail.com.

na przestrzeni lat 2010–2013, ilość ścieków wymagających oczyszczenia ze wzmożonym usuwaniem biogenów wzrosła ponad dwukrotnie, co potwierdza skalę poruszanego zjawiska (rys. 1) [3]. Skutkiem tych trendów okazała się konieczność optymalizacji kosztów eksploatacyjnych, a ciągła poprawa efektów usuwania biogenów sprawiła, że w ostatnich latach położono silny nacisk na rozwój nowych technologii pozwalających poprawić skuteczność usuwania azotu. W konsekwencji powstało szereg nowych i innowacyjnych rozwiązań, takich jak procesy SHARON lub ANAMMOX.



Rys. 1. Ilość ścieków wymagających oczyszczenia ze wzmożonym usuwaniem biogenów na terenie Polski w latach 2000–2013 [3]

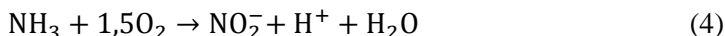
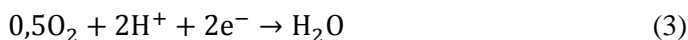
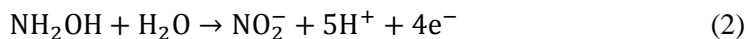
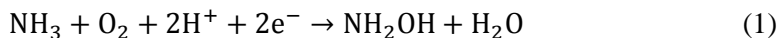
W dalszej części artykułu, omówiono wspólny element obu wymienionych rozwiązań technicznych, jakim jest proces częściowej nityfikacji. Skupiono się również na wybranych parametrach używanych do wywoływania inhibicji aktywności bakterii nityfikacyjnych II fazy, takich jak: wiek osadu, temperatura, stężenie tlenu rozpuszczonego, stężenie amoniaku oraz kwasu azotowego(III).

## 2. NITRYFIKACJA

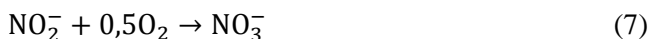
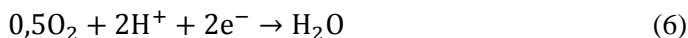
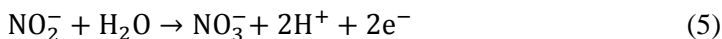
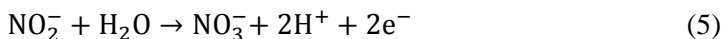
Nityfikacja jest dwuetapowym procesem prowadzonym przez dwie niespokrewnione filogenetycznie grupy bakterii autotroficznych, wykorzystujących energię pochodzącą z utleniania odpowiednio: amoniaku (*ang. Ammonia Oxidizing Bacteria* – AOB) oraz azotanów(III) (*ang. Nitrite Oxidizing Bacteria* – NOB). W obydwu przypadkach tlen pełni rolę ostatecznego akceptora elektronów (3 i 6).

Do grupy bakterii prowadzących I fazę nityfikacji (AOB) należą przede wszystkim *Nitrosomonas*, *Nitrosococcus*, *Nitrosospira*, które przy udziale monooksygenazy amonowej (AMO) utleniają amoniak do hydroksyloaminy stanowiącej produkt przejściowy (1), który jest następnie utleniany do azotanów(III), przy udziale oksydoreduk-

tazy hydroksyloaminy (HAO) (2). Poniżej przedstawiono poszczególne przemiany oraz ich zapis sumaryczny (4).



Kolejny etap, nazywany II fazą nitryfikacji, opiera się na oksydacji (5) azotanów(III), będących produktem wcześniejszych przemian do azotanów(V). Jest on przeprowadzany przez bakterie z rodzajów *Nitrobacter*, *Nitrococcus* oraz *Nitrospira*, które wykorzystują do tego celu enzym zwany oksydoreduktazą azotynową (NOR) [23].



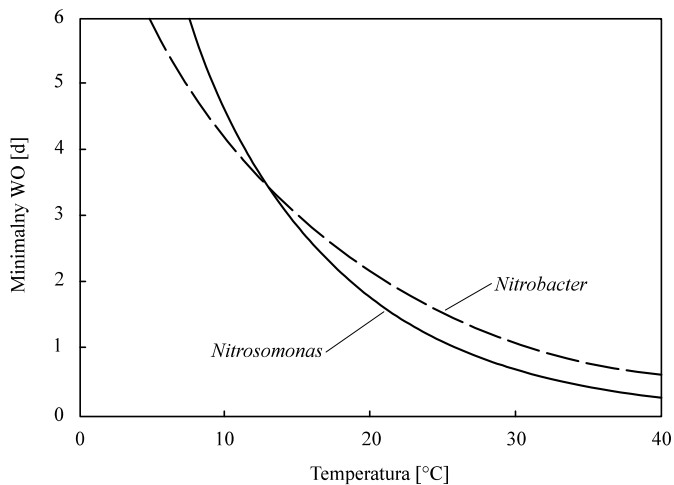
Wg stechiometrii reakcji, pełne utlenienie 1g N-NH<sub>3</sub> do NO<sub>2</sub><sup>-</sup> wymaga dostarczenia 3,43 gO<sub>2</sub> i skutkuje ono zużyciem 7,14 g zasadowości w postaci CaCO<sub>3</sub>. Natomiast w II fazie na każdy gram utlenianego N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> potrzebne jest 1,14 gO<sub>2</sub>. Całemu procesowi towarzyszy ubytek jonów amonowych oraz węgla nieorganicznego, które są wbudowywane w przyrastającą biomasę [25].

### 3. CZYNNIKI WYWOŁUJĄCE INHIBICJĘ II FAZY NITRYFIKACJI

#### 3.1. TEMPERATURA

Zgodnie z doniesieniami literaturowymi, powszechnie znanym zjawiskiem jest okresowa akumulacja azotanów(III), zarówno w wodach naturalnych [27] jak i komorach osadu czynnego [26]. Wynika to z charakterystyki aktywności bakterii odpowiedzialnych za poszczególne fazy nitryfikacji: bakterie AOB charakteryzują się większą aktywnością w wyższych temperaturach, natomiast mikroorganizmy z grupy NOB

lepiej funkcjonują w niższych temperaturach ( $<14^{\circ}\text{C}$ ). Na rysunku 2 zaprezentowano minimalny czas przetrzymania bakterii w układzie zapewniającym utlenianie amoniaku/azotanów(III) w różnych temperaturach [11]. W temperaturze  $25^{\circ}\text{C}$  współczynnik przyrostu netto wynosi odpowiednio  $0,86$  i  $0,77\text{ d}^{-1}$  dla bakterii I i II fazy. Wraz ze wzrostem temperatury różnica ta rośnie do około  $28\%$  dla  $30^{\circ}\text{C}$  i  $38\%$  w  $35^{\circ}\text{C}$  [12]. Wysoka temperatura odcieków z odwadniania osadów stwarza więc idealne warunki dla rozwoju AOB i prowadzenia procesu bez konieczności ogrzewania wsadu reaktora.



Rys. 2. Minimalny wiek osadu bakterii nityfikacyjnych I i II fazy w funkcji temperatury [11]

### 3.2. WIEK OSADU

Minimalny czas podwojenia nityfikantów jest różny i wynosi  $7\text{--}8\text{h}$  dla AOB oraz  $10\text{--}13\text{h}$  dla NOB [4]. Zatem kluczowym parametrem, pozwalającym kontrolować strukturę populacji biomasy, jest wiek osadu. Doprowadza on do wymycia NOB w przypadku spełnienia następującego warunku:  $\text{WO}_{\text{minAOB}} < \text{WO} < \text{WO}_{\text{minNOB}}$ . Wartość  $\text{WO}_{\text{min}}$  jest zależna od wielu parametrów (np. temperatury, rys. 2) stąd niezwykle istotne jest utrzymanie właściwie zbalansowanych warunków eksploatacyjnych, pozwalających jednocześnie inhibitować II i promować I fazę nityfikacji.

### 3.3. STĘŻENIE TLENU I STEROWANIE NAPOWIETRZANIEM

Tlen, będący ostatecznym akceptorem elektronów, pełni bardzo istotną rolę w procesie nityfikacji. Stężenie  $2\text{ gO}_2/\text{m}^3$  jest powszechnie uznawane za optymalne dla prowadzenia procesu, zarówno pod kątem ekonomicznym jak i technologicznym.

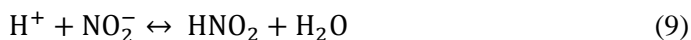
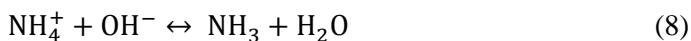
Zahamowanie utleniania azotanów(III) przez NOB pozwala obniżyć zapotrzebowanie na tlen o 25% w stosunku do pełnego utleniania do azotanów(V). Dobór strategii opierającej się na utrzymywaniu w reaktorze odpowiednio niskiego stężenia tlenu poprawia również skuteczność systemu napowietrzania [25].

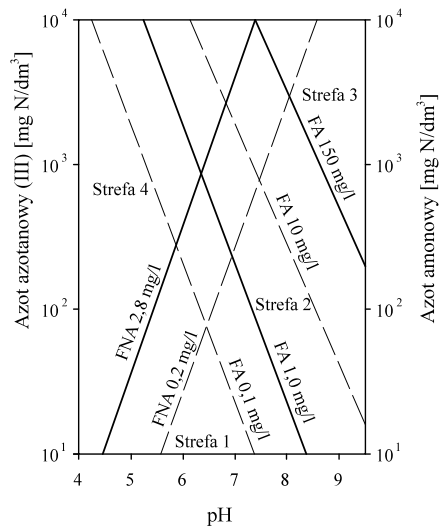
Jak wynika z badań, bakterie z grupy AOB mają wyższy stopień powinowactwa do tlenu niż NOB (stała nasycenia odpowiednio 0,3 i 1,1 g O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> [28]), jednak dane literaturowe mogą się od siebie w tej kwestii znacząco różnić. Prawdopodobną przyczyną tych rozbieżności jest różnica w stężeniach tlenu występujących pomiędzy fazą ciekłą, a wnętrzem kłaczków osadu. Wartości te są więc uzależnione od gęstości struktury kłaczków, ich rozmiarów oraz efektywności dyfuzji [20]. Na ogół stężenia poniżej 1 gO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> skutkują stopniowym wymyciem NOB z układu, co umożliwia stabilne prowadzenie procesu częściowej nityfikacji [18].

Oprócz bezpośredniej kontroli stężenia tlenu w reaktorze, często wykorzystywane są również strategie sterowania długością trwania fazy aerobowej w oparciu o monitoring online różnych parametrów, m.in stężenia azotu amonowego [10] lub szybkości poboru tlenu (OUR) [13]. Działania te mają na celu ograniczenie dostępu tlenu bakteriom NOB, gdy w reaktorze brakuje azotu amonowego, a nadal są obecne azotany(III) powstałe w I fazie nityfikacji. Zastosowanie znajduje również przerywane napowietrzanie, wykorzystywane w procesie symultanicznej nityfikacji-denityfikacji (SND) [30] czy jednostopniowym procesie ANAMMOX [29]. Wprowadzenie biomasy w stres anoksydacyjno-tlenowy wpływa niekorzystnie na bakterie II fazy (dłuższy czas adaptacji bakterii do nowych warunków), jednocześnie przyczyniając się do skutecznego prowadzenia częściowej nityfikacji [17].

### 3.4. ODCZYN

Kontrola odczynu wewnątrz reaktora do częściowej nityfikacji jest jedną z fundamentalnych metod kontroli procesu, ponieważ stężenie jonów H<sup>+</sup> i OH<sup>-</sup> wpływa na centra aktywne enzymów warunkujących ten proces [6]. Wartości pH optymalne dla poszczególnych grup nityfikantów podawane w literaturze różnią się w zależności od źródła. Przykładowo, Mayerhoff [19] określił optimum pH wynoszące 8,5–8,8 dla AOB i 7,7–8,4 dla NOB, z kolei Park w swojej pracy [21] określił te wartości na poziomie 8,2–0,3 dla AOB oraz 7,9–0,4 dla NOB. Zmiana wartości pH wpływa również pośrednio na proces nityfikacji w związku ze zmianą stężeń amoniaku (8) oraz kwasu azotowego(III) (9) zgodnie z równaniami równowagi. Wpływ stężenia tych substancji został omówiony w kolejnych punktach.





Rys. 3. Zależność pomiędzy inhibicją nityfikantów przez wolny amoniak (FA – *ang. free ammonia*) oraz wolny kwas azotowy(III) (FNA – *ang. free nitrous acid*) w funkcji ich stężenia oraz odczynu roztworu.

Linie przerywane symbolizują stężenia wywołujące spadek aktywności określonych grup mikroorganizmów, linie ciągłe reprezentują wartości wywołujące pełną inhibicję [1]

### 3.5. WOLNY AMONIAK ( $\text{NH}_3$ )

Wolny amoniak (FA) jest pojęciem określającym amoniak w postaci niezdysonowanej lub niezjonizowanej. Ilość FA w roztworze można obliczyć posługując się równaniem (10) i zależy ona od odczynu, temperatury oraz stężenia azotu amonowego.

Anthonsen i in. w swojej pracy [1], jako pierwsi zaprezentowali wpływ stężenia wolnego amoniaku na aktywność nityfikantów I i II fazy (rys. 3). W Strefie 1, tj. poniżej stężenia FA  $0,1 \text{ mg/dm}^3$  nie odnotowano inhibicji, a pełna nityfikacja przebiegała bez zakłóceń. Powyżej tej wartości pojawia się, a także sukcesywnie rośnie, stopień inhibicji NOB, który skutkuje całkowitym zahamowaniem ich aktywności powyżej stężenia  $1,0 \text{ mg/dm}^3$  (Strefa 2). FA wchodzi w reakcję z oksydoreduktazą azotynową, dezaktywując ten enzym i uniemożliwia dalsze utlenianie azotanów(III). Bakterie AOB są znacznie mniej wrażliwe na obecność wolnego amoniaku. Dopiero stężenia powyżej  $10 \text{ mg/dm}^3$  wywołują spadek skuteczności utleniania amoniaku, zanikając całkowicie przy stężeniach na poziomie  $150 \text{ mg/dm}^3$  (Strefa 3). Efekt inhibicji wolnym amoniakiem jest zmienny w czasie ze względu na zdolność biomasy do aklimatyzacji do podwyższonego stężenia tego związku, co potwierdziły badania [22, 24].

Wolny amoniak, jako jeden z głównych z czynników mogących inhibitować NOB w procesie częściowej nityfikacji, jest powszechnie stosowany [10, 16]. Ciudad i in. w swojej pracy [5] zaproponowali interesującą metodę kontroli procesu w oparciu

o sterowanie zadaną wartością pH, pozwalającą utrzymywać stężenie  $\text{NH}_3$  w granicach 3–4 mg/dm<sup>3</sup> na podstawie pośredniej metody pomiaru stężenia azotu amonowego w reaktorze.

### 3.6. WOLNY KWAS AZOTOWY(III) ( $\text{HNO}_2$ )

Oprócz wpływu na stan stężenia  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ , pH oddziałuje również na równowagę pomiędzy azotanami(III), a ich niezjonizowaną formą w postaci wolnego kwasu azotowego(III),  $\text{HNO}_2$  [11]. Podobnie jak wolny amoniak, związek ten wpływa inhibującą na aktywność nityfikantów. Mechanizm inhibicji polega na dostarczeniu dodatkowego protonu do wnętrza komórki, który zaburzy gradient pH po obu stronach błony komórkowej, uniemożliwiając syntezę ATP [8].

Jak podaje Anthonisen i in. [1] (rys. 3), wzrost stężenia FNA powyżej 0,2 mg/dm<sup>3</sup> skutkuje spadkiem aktywności NOB. Wg literatury, obecność wolnego kwasu azotowego(III) na poziomie 0,3 mg/dm<sup>3</sup> powoduje 50% inhibicję II fazy nityfikacji [2]. Analogicznie do wyżej opisanych czynników, jest to potencjalny parametr pozwalający kontrolować rozwój bakterii NOB, a co za tym idzie, utrzymywać proces częściowej nityfikacji [7, 14].

$$FA = \frac{[TAN] \cdot 10^{pH}}{\exp[6334/(273+t)] + 10^{pH}} \quad (10)$$

$$FNA = \frac{[N - \text{NO}_2^-]}{\exp[-2300/(273+t)] \cdot 10^{pH}} \quad (11)$$

gdzie:

$TAN$  – (*ang. total ammonium nitrogen*), stężenie azotu amonowego, mg N/dm<sup>3</sup>

$N - \text{NO}_2^-$  – stężenie azotu azotanowego(III), mg N/dm<sup>3</sup>

$t$  – temperatura, °C

$pH$  – odczyn.

## 4. PODSUMOWANIE

Większość nowoczesnych technik usuwania azotu ze ścieków bazuje na procesie częściowej nityfikacji, przez co skuteczne prowadzenie tego procesu jest często ograniczeniem w zastosowaniu tych technologii. Poniżej zaprezentowano krótką charakterystykę najistotniejszych zagadnień [23]:

- SHARON (*ang. Single reactor High activity Ammonia Removal Over Nitrite*) po-



lega na prowadzeniu częściowej nityfikacji oraz denityfikacji otrzymanych azotanów(III) po dodaniu zewnętrznego źródła węgla organicznego. Akumulacja azotanów(III) odbywa się dzięki utrzymaniu w reaktorze wysokiej temperatury ( $\sim 35^{\circ}\text{C}$ ) oraz krótkiego wieku osadu równemu hydraulicznemu czasowi przetrzymania. Usuwanie azotu z pominięciem produkcji azotanów(V) pozwala zmniejszyć zapotrzebowanie na tlen o 25% oraz zużycie związków organicznych o 40% [9].

- ANAMMOX (*ang. ANaerobic AMMonium Oxidation*) opiera się na autotroficznym utlenianiu azotu amonowego przy pomocy azotanów(III). W celu właściwego działania procesu, konieczne jest dostarczenie substratu w postaci ścieków o stosunku  $\text{N-NO}_2^-/\text{N-NH}_4^+$  na poziomie  $\sim 1,3$ , co wynika ze stechiometrii reakcji ANAMMOX. Obecnie stosuje się różne warianty techniczne wykorzystujące tę reakcję, a są to m.in. CANON (*ang. Completely Autotrophic N-removal Over Nitrite*) oraz dwustopniowa deamonifikacja. Technologia CANON pozwala na prowadzenie częściowej nityfikacji i procesu Anammox w jednym reaktorze dzięki zastosowaniu zmiennych faz anoksyczno-tlenowych. Natomiast dwustopniowa deamonifikacja przebiega w dwóch oddzielnych reaktorach: jeden służy do częściowego utleniania azotu amonowego bez produkcji azotanów(V), natomiast w drugim zachodzi proces beztlenowej deamonifikacji [23]. Implementacja tych rozwiązań pozwala zaoszczędzić w znacznym stopniu zapotrzebowanie na tlen oraz praktycznie niezależnie usuwanie ładunku azotu od dostępności związków organicznych.

Opracowanie jasnych wytycznych dotyczących kontroli i rozruchu procesu częściowej nityfikacji oraz dalsze zdobywanie doświadczenia eksploatacyjnego w istniejących instalacjach w skali technicznej wydaje się być kolejnym krokiem na drodze do rozpowszechnienia opisywanych w artykule technik usuwania azotu. Zadanie, które jest do wykonania przyniesie jednak wymierne korzyści w postaci zmniejszenia energochłonności oczyszczalni ścieków oraz poprawy efektu ekologicznego.

#### LITERATURA

- [1] ANTHONISEN A.C., LOEHR R.C., PRAKASAM T.B.S., SRINATH E.G., *Inhibition of Nitrification by Ammonia and Nitrous Acid*, Journal (Water Pollution Control Federation), 1976, Vol. 48, No. 5, 835–852.
- [2] BLACKBURNE R., VADIVELU V.M., YUAN Z., KELLER J., *Kinetic characterisation of an enriched Nitrospira culture with comparison to Nitrobacter*, Water Research, 2007, Vol. 41, 3033–3042.
- [3] BOCHENEK D., *Ochrona Środowiska 2014*, pod red. D. Bochenka, Główny Urząd Statystyczny, Warszawa 2014, 173.
- [4] BOCK, E., KOOPS, H.-P., AND HARMS, H., *Cell biology of nitrifying bacteria* (rozdz.) *Nitrification*, pod red. J.I. Prossera, IRL Press, Oxford, 1986, 17–38.
- [5] CIUDAD G., GONZALEZ R., BORNHARDT C., ANTILEO C., *Modes of operation and pH control as enhancement factors for partial nitrification with oxygen transport limitation*, Water Research, 2007, Vol. 41, 4621–4629.

- [6] CLAROS J., JIMÉNEZ E., AGUADO D., FERRER J., SECO A., SERRALTA J., *Effect of pH and  $\text{HNO}_2$  concentration on the activity of ammonia-oxidizing bacteria in a partial nitrification reactor*, Water Science & Technology -WST, 2013, Vol. 67, No. 11, 2587–2594.
- [7] DURÁN U., VAL DEL RÍO A., CAMPOS J.L., MOSQUERA-CORRAL A., MÉNDEZ R., *Enhanced ammonia removal at room temperature by pH controlled partial nitrification and subsequent anaerobic ammonium oxidation*, Environmental Technology, 2014, Vol. 35, No. 4, 383–390.
- [8] GLASS C., SILVERSTEIN J., OH J., *Inhibition of denitrification in activated sludge by nitrite*, Water Environment Research, 1997, Vol. 69, No. 6, 1086–1093.
- [9] HELLINGA C., SCHELLEN A.A.J.C., MULDER J.W., VAN LOOSDRECHT M.C.M., HEIJNEN J.J., *The SHARON process: An innovative method for nitrogen removal from ammonium-rich waste water*, Water Science & Technology -WST, 1998, Vol. 37, No. 9, 135–142.
- [10] JEANNINGROS Y., VLAEMINCK S.E., KALDATE A., VERSTRAETE W., GRAVELEAU L., *Fast start-up of a pilot-scale deammonification sequencing batch reactor from an activated sludge inoculum*, Water Science & Technology -WST, 2010, Vol. 61, No. 6, 1393–1400.
- [11] JETTEN M.S.M., LOGEMANN S., MUYZER G., ROBERTSON L.A., DE VRIES S., VAN LOOSRECHT M.C.M., KUENEN J.G., *Novel principles in the microbial conversion of nitrogen compounds*, Antonie van Leeuwenhoek, 1997, No. 71, 75–93.
- [12] JUBANY I., LAFUENTE J., BAEZA J.A., CARRERA J., *Total and stable washout of nitrite oxidizing bacteria from a nitrifying continuous activated sludge system using automatic control based on Oxygen Uptake Rate measurements*, Water Research, 2009, Vol. 43, 2761–2772.
- [13] JUBANY I., LAFUENTE J., BAEZA J.A., CARRERA J., *Start-up of a nitrification system with automatic control to treat highly concentrated ammonium wastewater: Experimental results and modeling*, Chemical Engineering Journal, 2008, Vol. 144, 407–419.
- [14] KIM D.-J., SEO D.-W., LEE S.-H., SHIPIN O., *Free nitrous acid selectively inhibits and eliminates nitrite oxidizers from nitrifying sequencing batch reactor*, Bioprocess Biosyst Eng, 2012, Vol. 35, 441–448.
- [15] KLACZYŃSKI E., RATAJCZAK P., *Oczyszczanie ścieków – układy technologiczne*, Wodociągi i Kanalizacja, 2013, Vol. 110, No. 4, 36–39.
- [16] LI H., ZHOU S., HUANG G., XU B., *Achieving stable partial nitrification using endpoint pH control in an SBR treating landfill leachate*, Process Safety and Environmental Protection, 2014, Vol. 92, 199–205.
- [17] LIA J., ELLIOTTA D., NIELSENA M., HEALYA M.G., ZHAN X., *Long-term partial nitrification in an intermittently aerated sequencing batch reactor (SBR) treating ammonium-rich wastewater under controlled oxygen-limited conditions*, Biochemical Engineering Journal, 2011, Vol. 55, 215–222.
- [18] MA Y., PENG Y., WANG S., YUANB Z., WANG X., *Achieving nitrogen removal via nitrite in a pilot-scale continuous pre-denitrification plant*, Water Research, 2009, Vol. 43, 563–572.
- [19] MEYERHOF O., *Untersuchungen über den Atmungsvorgang nitrifizierender Bakterien*, Pflüger's Archiv für die gesamte Physiologie des Menschen und der Tiere, 1916, Vol. 165, 229–284.
- [20] MUNCH E.V., LANT P., KELLER J., *Simultaneous nitrification and denitrification in bench-scale sequencing batch reactors*, Water Research, 1996, Vol. 30, No. 2, 277–284.
- [21] PARK S., BAE W., CHUNG J., BAEK S.-C., *Empirical model of the pH dependence of the maximum specific nitrification rate*, Process Biochemistry, 2007, Vol. 42, 1671–1676.
- [22] ROLS J.L., MAURET M., RAHMANI H., NGUYEN K.M., CAPDEVILLE B., CORNIER J. C., DEGUIN A., *Population Dynamics and Nitrite Build-Up in Activated Sludge and Biofilm Processes for Nitrogen Removal*, Water Science & Technology -WST, 1994, Vol. 29, No. 7, 43–51.
- [23] SADECKA Z., *Podstawy biologicznego oczyszczania ścieków*, Seidel-Przywecki, Piaseczno, 2010.
- [24] SUTHERSAN, S., GANCZARCZYK J.J., *Inhibition of nitrite oxidation during nitrification. Some observations*, Water pollution research journal of Canada, 1986, Vol. 21, No. 2, 257–266.

- [25] TCHOBANOGLOUS G., BURTON F.L., STENSEL H.D., *Wastewater engineering: Treatment and Reuse / Metcalf & Eddy 4th edition*, McGraw Hill, New York, 2003.
- [26] TONKOVIC Z., *Nitrite accumulation at the Mornington sewage treatment plant—causes and significance*, 19th Biennial International Conference, Water Quality International, 1998, 165–172.
- [27] VON DER WIESCHE M., WETZEL A., *Temporal and spatial dynamics of nitrite accumulation in the river Lahn*, Water Research, 1998, Vol. 32, No. 5, 1653–1661.
- [28] WIESMANN U., *Biological Nitrogen Removal from Wastewater*, Advances In Biochemical Engineering Biotechnology, 1994, Vol. 51, 113–154.
- [29] YANG J., TRELA J., ZUBROWSKA-SUDOL M., PLAZA E., *Intermittent aeration in one-stage partial nitrification/anammox process*, Ecological Engineering, 2015, Vol. 75, 413–420.
- [30] YOO H., AHN K.-H., LEE H.-J., LEE K.-H., KWAK Y.-J., SONG K.-G., *Nitrogen removal from synthetic wastewater by simultaneous nitrification and denitrification (SND) via nitrite in an intermittently-aerated reactor*, Water Research, 1999, Vol. 33, No. 1, 145–154.

#### PARTIAL NITRIFICATION – A VITAL ELEMENT OF MODERN NITROGEN REMOVAL METHODS

Necessity of meeting more strict effluent standards at WWTPs caused that an alternative for classical nitrification-denitrification process was needed. Many modern nitrogen removal systems developed in recent years (SHARON, ANAMMOX) are based on partial nitrification, which is a key factor for their efficiency. This paper is a review of process principles and possible factors used to induce inhibition of nitrite oxidation.

Anna NAPORA, Anna GROBELAK, Agnieszka PLACEK, Kamil NOWAK,  
Małgorzata KACPRZAK\*

## **WPLYW BAKTERII PGPR I DODATKÓW DOGLEBOWYCH NA PROMOWANIE WZROSTU ROŚLIN**

W niniejszej publikacji opisano wpływ skojarzonego oddziaływania bakterii promujących wzrost roślin (PGPR) oraz dodatków doglebowych w postaci: wapna nawozowego, osadów ściekowych o niskiej zawartości metali ciężkich oraz stymulatora wzrostu (4-nitrofenolanu sodu) na promowanie wzrostu kostrzewy czerwonej (*Festuca rubra* L.). Doświadczenie wykazało, że wydajną stymulację wzrostu traw na terenach zanieczyszczonych metalami ciężkimi zapewnia kombinacja dodatków doglebowych zawierająca osady ściekowe, które wpływają na poprawę parametrów chemicznych, fizycznych i biologicznych gleby. Łączne działanie wapna, osadów ściekowych, stymulatora wzrostu oraz konsorcjum bakteryjnego okazało się najskuteczniejszą kombinacją promującą wzrost roślin na terenach zdegradowanych.

### **1. WSTĘP**

W procesie fitoremediacji, wykorzystuje się naturalne właściwości roślin do magazynowania metali ciężkich w tkankach [1, 2]. Przykładem takich roślin są trawy z rodzaju kostrzew, które są wykorzystywane do stworzenia okrywy wegetatywnej na terenach pokopalnianych i hałdach. Rośliny te kumulują metale główne w tkankach podziemnych, co ogranicza ryzyko spożycia metali przez zwierzęta. Trawy te wytwarzają stosunkowo rozbudowany system korzeniowy, który zabezpiecza glebę przed erozją i wypłukiwaniem metali z podłoża [3, 4].

Skażenie gleby metalami ciężkimi może skutecznie ograniczać proces rekultywacji gruntów poprzez zmniejszenie zdolności roślin do wzrostu i tym samym uzyskanie mniejszej biomasy. W tym przypadku należy zastosować dodatkową promocję wzrostu roślin. Bakterie ryzosferowe (ang. PGPR - plant growth promoting rhizobacteria), zdolne są do namnażania nawet przy wysokich stężeniach metali ciężkich, mogą bezpośrednio ograni-

---

\* Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii Środowiska i Biotechnologii, ul. Dąbrowskiego 69, 42-201 Częstochowa, a.napora@is.pcz.pl.

czać toksyczność szkodliwych dla roślin jonów poprzez ich wewnątrzkomórkowe wiązanie. Ryzobakterie mogą też pośrednio zwiększać wartość adaptacyjną roślin zasiedlających tereny skażone poprzez stymulację ich wzrostu i rozwoju [5, 6]. Stymulacja ta polega na: syntezie związków wykorzystywanych przez rośliny - fitohormonów, takich jak: auksyny, gibbereliny, cytokininy, kwas abscysynowy oraz inhibitorów syntezy etylenu (rhizobitoksyna, deaminaza 1-aminocyklopropano-1-karboksylowa). Bakterie PGPR mogą zwiększać też zdolność roślin do pobierania składników odżywczych, np. azotu (redukcja azotu pod wpływem enzymatycznego kompleksu nitrogenazy), fosforu (wzrost rozpuszczalności form nieorganicznych, mineralizacja form organicznych pierwiastka) i żelaza (siderofory) oraz mogą hamować i zapobiegać rozwojowi chorób roślin przy udziale metabolitów bakterio- i grzybobójczych, w tym antybiotyków [3, 7].

Dobre rezultaty w zwiększeniu biomasy roślin można też uzyskać poprzez zastosowanie odpowiednich dodatków doglebowych takich jak osady ściekowe czy stymulatorów wzrostu m.in. 4-nitrofenolan sodu [4, 8].

Osady przeznaczone do wykorzystania nieprzemysłowego powinny spełniać wymagania dotyczące ich stanu sanitarnego (zawartość czynników chorobotwórczych: grzybów i bakterii, jaj pasożytów i wirusów) oraz chemicznego (m.in. zawartości metali ciężkich ze względu na ich toksyczne oddziaływanie na organizmy żywe i możliwości bioakumulacji). Z tego względu najbardziej racjonalne wydaje się wykorzystanie osadów ściekowych pochodzących z przemysłu spożywczego. W osadach tych zawartość wymienionych substancji i niepożądanych mikroorganizmów jest na ogół niższa od normatywnych wyników dla osadów z innych źródeł. Bogate w azot, fosfor, mikroelementy oraz łatwo rozkładalną substancję organiczną osady ściekowe uwalniają podczas procesu mineralizacji składniki pokarmowe. Ponadto, osady ściekowe, a dokładniej materia organiczna w nich zawarta, wpływają korzystnie zarówno na fizyczne, chemiczne, jak i mikrobiologiczne właściwości gleb [2, 9, 10].

Związki fenolowe stanowią natomiast zróżnicowaną grupę wtórnych metabolitów roślinnych aktywowanych przez różne stresy biotyczne i abiotyczne. Biorą one udział w wielu reakcjach obronnych, w tym: chelatowaniu metali oraz obronie przed niekorzystnymi warunkami pogodowymi. Mechanizmy te równoważą negatywne oddziaływania środowiska i pozwalają utrzymać produktywność roślin nawet w warunkach stresowych.

Celem niniejszych badań była ocena łącznego wpływu mikroorganizmów ryzosferycznych oraz dodatków doglebowych w postaci: osadów ściekowych oraz stymulatora wzrostu (4-nitrofenolan sodu) na optymalizację wzrostu roślin w glebach skażonych metalami ciężkimi.

## 2. ZAKRES I METODYKA BADAŃ

Materiał roślinny stanowiły nasiona kostrzewy czerwonej (*Festuca rubra* L.) pochodzące z Zakładu Hodowlań-Produkcyjnego w Nieznanicach.

Jako podłoże wykorzystano silnie zanieczyszczoną glebę pochodzącą z terenów przyległych do huty cynku w Miasteczku Śląskim, położonej w centralnej części województwa śląskiego, w powiecie tarnogórskim (tabela 1). Glebę przesiano przez sita o średnicy otworów 1 mm. Ze względu na niskie pH do tak przygotowanego podłoża dodano wapna nawozowego (0,8% procent wagowy). Zastosowano 4 kombinacje podłoża z dodatkami (tabela 2). Jako dodatek organiczny wprowadzono ustabilizowane tlenowo osady ściekowe z przemysłu spożywczego charakteryzujące się niską zawartością metali ciężkich (odpowiednio: Cd - 0,49 mg/kg s.m.; Pb - 17,5 mg/kg s.m.; Zn - 193,6 mg/kg s.m.) [4, 11]. Jako stymulator wzrostu zastosowano 0,6% wodny roztwór 4-nitrofenolanu sodu. Doświadczenie wazonowe prowadzono w doniczkach o wymiarach: średnica 10 cm; wysokość 12 cm. Dla każdej kombinacji dodatków wykonano trzy powtórzenia. Kontrolę stanowiły rośliny nie szczepione izolatami bakterii (tabela 3).

Tabela 1. Charakterystyka gleby pobranej z Miasteczka Śląskiego [12]

Skład granulometryczny	Piasek słabo gliniasty
pH	Kwaśne <3,94-4,46>
Średnia zawartość Zn	117,43 ppm
Średnia zawartość Cd	2,93 ppm
Średnia zawartość Pb	176,64 ppm

Tabela 2. Rodzaj podłoża i dodatków (% m/m),  
(„+” rośliny szczepione konsorcjum bakteryjnym; „-” kontrola bez bakterii)

Lp.	Rodzaj podłoża	Dodatek bakterii	
P1	Gleba+ wapno nawozowe (0,8% m/m)	+	-
P2	Gleba + wapno nawozowe (0,8% m/m) + osady ściekowe (0,8% m/m)	+	-
P3	Gleba + wapno nawozowe (0,8% m/m) + stymulator wzrostu (0,6% m/v)	+	-
P4	Gleba+ wapno nawozowe (0,8% m/m) + osady ściekowe (0,8% m/m) + stymulator wzrostu (0,6% m/v)	+	-

Materiał mikrobiologiczny stanowiło 10 izolatów bakterii (tabela 3) wyizolowanych ze środowiska naturalnego terenu oddziaływania huty cynku w Miasteczku Śląskim z korzeni 3 roślin:

- kostrzewa czerwona (*Festuca rubra* L.) - „K”,
- mietlica pospolita (*Agrostis capillaris* L.) - „M”,
- rzodkiewnik pospolity (*Arabidopsis thaliana* L. Heynh) - „R”.

Do konsorcjum wybrano izolaty, które w testach biochemicznych wykazywały wysoką zdolność do promowania wzrostu roślin.

Zastosowano także dwa szczepy pochodzące z kolekcji Instytutu Inżynierii Środowiska: *Bacillus subtilis* (11), *Azospirillum brasiliense* (12), wykazujące właściwości promowania wzrostu roślin w warunkach stresowych.

Tabela 3. Charakterystyka izolatów bakterii wybranych do inokulacji roślin

Roślina donorowa	Barwienie Grama	Morfologia kolonii izolatu	Pożądana cecha
K1	-	okrągła, żółta, matowa, wypukła	przyswajanie fosforu
K3	-	okrągła, wypukła, mleczno biała, błyszcząca	aktywność deaminazy ACC
M2	-	okrągła, mleczno biała, nieregularne brzegi, błyszcząca	aktywność proteolityczna
M6	-	okrągła, mleczno biała, błyszcząca	aktywność proteolityczna, produkcja hormonu wzrostu (IAA)
R3	-	żółta, okrągła, błyszcząca	aktywność deaminazy ACC
R10	-	okrągła, nieregularne brzegi, żółta, przezroczysta, błyszcząca	produkcja hormonu wzrostu (IAA)
R12	+	żółta, okrągła, błyszcząca	produkcja hormonu wzrostu (IAA)
R14	-	jasnożółta, okrągła, wypukła, błyszcząca	aktywność proteolityczna, przyswajanie fosforu
11	+	matowa, biała, okrągła	aktywność deaminazy ACC
12	-	błyszcząca, pomarańczowa	przyswajanie fosforu

Kolejny etap obejmował immobilizację wybranych szczepów w alginianie sodu. Doświadczenie obejmowało przygotowanie roztworu alginianu sodu o stężeniach 2% m/v z dodatkiem pożywki LB (*Luria Bertani*) (0,8 g na 40 ml ddH<sub>2</sub>O) i roztworu chlorku wapnia o stężeniu 2,5% m/v. Odczynniki przygotowano poprzez rozpuszczenie w wodzie dejonizowanej.

Do tak otrzymanego roztworu alginianu sodu dodano pellet bakterii (bakterie namnożono w 10 ml płynnej pożywki LB do wartości OD 600 nm = 1, następnie odwirowano uzyskując pellet) i mieszano do uzyskania jednorodnej zawiesiny. Tak uzyskaną zawiesinę przeniesiono do cylindra i wkraplano do roztworu chlorku wapnia. Uzyskano złożę w postaci kulek 1,5–3 mm. Po czasie 10 minut kondycjonowania odsączono złożę kulkowe na

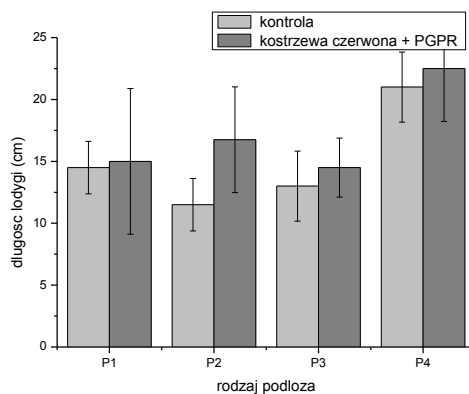
leju Buchnera i przemyto wodą destylowaną [13]. Kolejnym etapem doświadczenia było rozprowadzenie zimmobilizowanych bakterii do wcześniej przygotowanej gleby. Stężenie komórek bakterii obliczono dla OD 600 nm = 1,0 i wynosiło ono  $60 \cdot 10^{7.6}$  do  $10^{8.2}$  komórek na doniczkę [14]. Do gleby kontrolnej wprowadzono także złożę alginianu bez bakterii. W kombinacjach P3 i P4 (tabela 2) rośliny podlewano 0,6% wodnym roztworem stymulatora wzrostu, cyklicznie co 2 tygodnie w objętości 10 ml na doniczkę. Doświadczenie było prowadzone w komorze fitotronowej w warunkach kontrolowanych, optymalnych dla wzrostu i rozwoju traw (temperatura: 21 °C w dzień i 18 °C w nocy; wilgotności ok. 85%). Wzrost roślin zakończono po 3 miesiącach trwania doświadczenia. Po tym czasie określono morfologię roślin i przeprowadzono analizę uzyskanej biomasy względem kontroli. Nadziemną część oddzielono od korzenia, a następnie zważono. Korzenie roślin zostały wypłukane pod bieżącą wodą w celu pozbycia się resztek gleby, a następnie przepłukane wodą dejonizowaną. Po wysuszeniu w temperaturze 50 °C uzyskana biomasa została zważona.

### 3. WYNIKI I WNIOSKI

Ocenę właściwości promowania wzrostu roślin na glebie z dodatkami (tabela 2) określono na podstawie pomiaru biomasy roślin oraz wzrostu wydłużeniowego roślin szczepionych konsorcjum, w porównaniu do próby kontrolnej (kontrola z roślinami bez bakterii). Doświadczenie wykazało, że zaszczepienie roślin konsorcjum bakteryjnym wpłynęło w znaczny sposób na masę i wzrost wydłużeniowy zarówno korzenia jak i pędu nadziemnego kostrzewy czerwonej (rys. 1–4). W doświadczeniu przeprowadzonym przez Sheng i in. (2008) [15] badano zdolność 2 izolatów bakterii (*Pseudomonas fluorescens* G10, *Microbacterium* sp. G16 (EN) do promowania wzrostu roślin (rzepaku ozimego). Izolaty te odznaczały się zdolnością do produkcji ACC deaminazy, hormonu wzrostu IAA, oraz produkcji sideroforów. Stwierdzono, iż po zaszczepieniu rzepaku ozimego (*Brassica napus*), wybranymi szczepami bakterii *P. fluorescens* G10 oraz *Microbacterium* sp. G16 (EN) odnotowano dla roślin wzrost długości i biomasy korzenia oraz długości łodygi. Zaobserwowano wzrost biomasy części nadziemnej i podziemnej o 59% [15]. W przypadku wzrostu wydłużeniowego łodygi kostrzewy czerwonej (rys. 1) najlepsze rezultaty uzyskano dla kombinacji dodatków P4 (wapno nawozowe + osady ściekowe + 4-nitofenolanu sodu), zarówno dla kombinacji z konsorcjum bakteryjnym jak i bez. W przypadku gleby P2 (wapno nawozowe + osady ściekowe) zaobserwowano znaczną różnicę we wzroście łodygi po zaszczepieniu roślin konsorcjum bakteryjnym. Różnica ta może świadczyć o tym, iż wraz z osadami ściekowymi do gleby wprowadzono mikroorganizmy patogeniczne dla roślin. W literaturze przedmiotu [10] znaleźć można doniesienia, iż aplikacja osadów do gleby wpływa nie tylko na wzrost populacji bakterii, ale także i grzybów. Badania prowadzone przez Nowaka i inni (2010) wykazały, że osady ściekowe zwiększają



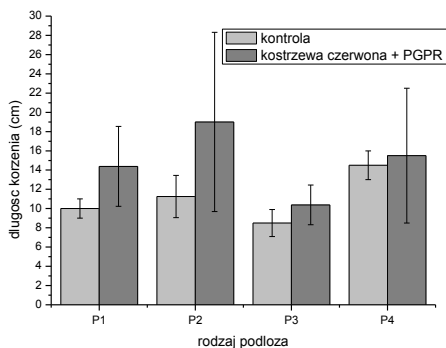
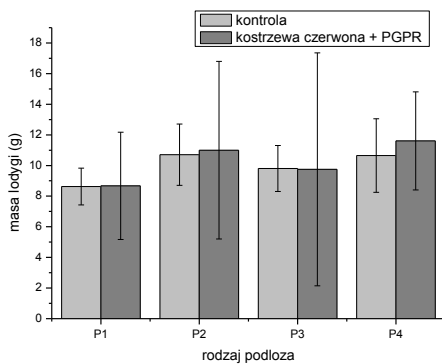
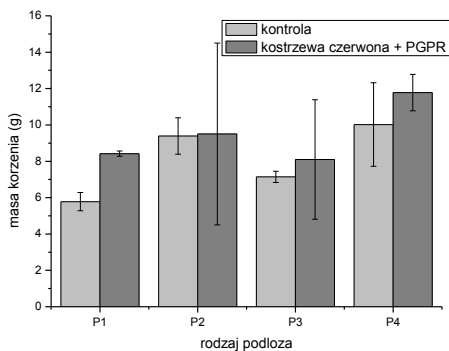
w glebach populację grzybów, takich jak: *Mucor* czy *Fusarium*, które są mikroorganizmami patogenicznymi dla roślin [10]. W przeprowadzonym doświadczeniu, w skład konsorcjum bakteryjnego wchodziły bakterie o właściwościach przeciwgrzybiczych. Prawdopodobnie bakterie PGPR w postaci konsorcjum hamowały rozwój grzybów, potencjalnych patogenów roślin. Wyniki przeprowadzonych badań są podobne do uzyskanych przez Cho i inni (2007) i potwierdzają, że bakterie PGPR mają przeciwgrzybicze właściwości [16], a dodatek osadów ściekowych wpływa pozytywnie na wzrost roślin [4].



Rys. 1. Kostrzewa czerwona (*Festuca rubra* L.) – wzrost wydłużeniowy łodygi

W przypadku wzrostu wydłużeniowego korzenia (rys. 2) najlepszy efekt zaobserwowano dla kombinacji dodatków P2 (wapno nawozowe + osady ściekowe) ze szczepieniem roślin konsorcjum bakteryjnym. W skład zastosowanego konsorcjum (tabela 3) wchodziły bakterie odznaczające się wysoką aktywnością deaminazy ACC. Badania na psiance czarnej (*Solanum nigrum* L.) przeprowadzone przez Long'a i inni (2008) wykazały, że gdy aktywność bakteryjnej deaminazy ACC jest większa, to korzenie roślin są dłuższe. Drugim zaobserwowanym faktem był spadek poziomu etylenu wraz ze wzrostem aktywności deaminazy ACC [17]. Najmniejszy wzrost wydłużeniowy zaobserwowano dla kombinacji dodatków P3 (wapno nawozowe + 4-nitrofenolan sodu), co może świadczyć o tym iż związek ten uległ flokulacji w zbyt niskim pH gleby [8].

Dla kostrzewy czerwonej najlepsze rezultaty dla przyrostu biomasy łodygi (rys. 3) zaobserwowano dla kombinacji dodatków P2 (wapno nawozowe + osady ściekowe) oraz P4 (wapno nawozowe + osady ściekowe + 4-nitrofenolan sodu). Badania prowadzone przez innych autorów [4] potwierdziły, że na plon uzyskanej biomasy w dużym stopniu miała wpływ zasobność gleby w składniki biogenne oraz poziom wilgotności. Ponadto badania te wykazały bardzo korzystny wpływ nawożenia osadami ściekowymi na wzrost i funkcjonowanie roślin w procesie fitoremediacji na terenach zanieczyszczonych metalami ciężkimi [4].

Rys. 2. Kostrzewa czerwona (*Festuca rubra* L.) – wzrost wydłużeniowy korzeniaRys. 3. P Kostrzewa czerwona (*Festuca rubra* L.) – biomasa łodygiRys. 4. Kostrzewa czerwona (*Festuca rubra* L.) – biomasa korzenia

Na rys. 4 przedstawiono przyrost biomasy korzenia dla różnych kombinacji dodatków glebowych ze szczepieniem roślin konsorcjum bakteryjnym i bez szczepienia.

Uzyskane wyniki potwierdzają, iż najskuteczniejsza w promowaniu wzrostu roślin okazała się kombinacja dodatków P4 (wapno nawozowe + osady ściekowe + 4-nitrofenolan sodu) zarówno z wariantem szczepienia roślin bakteriami jak i bez bakterii. W tym przypadku dodatek osadów ściekowych miał wpływ na poprawę parametrów glebowych oraz podwyższenie pH gleby [4], co wpłynęło na lepsze przyswajanie 4-nitrofenolanu sodu, który nie uległ flokulacji [8].

#### 4. PODSUMOWANIE

Przeprowadzone badania potwierdziły, że wykorzystane w doświadczeniu konsorcjum bakteryjne posiada zdolność do naturalnego promowania wzrostu roślin. Można przypuszczać iż zastosowane konsorcjum bakteryjne wpływa na poprawę wzrostu roślin poprzez:

- wydzielanie enzymów proteolitycznych,
- zwiększenie przyswajania fosforu,
- zmniejszenie skutków stresu roślin (deaminaza ACC rozkładająca prekursor etylenu),
- produkcję hormonu wzrostu (IAA),
- wydzielanie substancji przeciwrzybiczych [3].

Tereny zdegradowane na ogół są pozbawione okrywy roślinnej, to wpływa na ich podatność na erozję i może prowadzić do przedostawania się zanieczyszczeń do kolejnych elementów środowiska [18]. Dlatego ważne jest promowanie wzrostu roślin tak aby powstała zwarta okrywa roślinna zabezpieczająca grunty.

Dodatki glebowe w procesie wspomaganej fitoremediacji były stosowane w celu zainicjowania wzrostu roślin oraz poprawy stabilizacji metali [4]. Skuteczna w promowaniu wzrostu kostrzewy czerwonej (*Festuca rubra* L.) okazały się kombinacje dodatków zawierające osady ściekowe: P2 i P4. Uzyskane wyniki potwierdzają, iż bardzo racjonalne wydaje się wykorzystanie osadów ściekowych (o niskiej zawartości metali ciężkich) do użytkowania i rekultywacji gleb słabych biologicznie i zdegradowanych.

*Autorki A. Napora oraz A. Placek otrzymały stypendium w ramach projektu DoktoRIS – Program stypendialny na rzecz innowacyjnego Śląska współfinansowanego przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego.*



**KAPITAŁ LUDZKI**  
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

**UNIA EUROPEJSKA**  
EUROPEJSKI  
FUNDUSZ SPOŁECZNY



*Źródło finansowania: Projekt NCN-DEC-2011/03/N/NZ9/02034*

## LITERATURA

- [1] ALI H., KHAN E., SAJAD M.A., *Phytoremediation of heavy metals-concepts and applications*, Chemosphere, 2013, Vol. 91, No7, 869–881.
- [2] KACPRZAK M., *Wspomaganie procesów remediacji gleb zdegradowanych*. Monografie, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa, 2007, 25–56.
- [3] NAPORA A., KACPRZAK M., *Wspomaganie fitoremediacji gleb zanieczyszczonych metalami ciężkimi przez mikroorganizmy ryzosferowe*, Nowe trendy w naukach przyrodniczych, Creative Time, 2013, Vol. 3, 43–48.
- [4] GROBELAK A., KACPRZAK M., GROSSER A., NAPORA A., *Chemofitostabilizacja gleby zanieczyszczonej kadmem, cynkiem i ołowiem*, Rocznik Ochrona Środowiska, 2013, Vol. 15, 1982–2002.
- [5] DĄBROWSKA G., HRYNKIEWICZ K., KŁOSOWSKA K., GOC A., *Selekcja bakterii ryzosferycznych usprawniających procesy fitoremediacji gleb zawierających związki metali ciężkich*, Ochrona Środowiska, 2011, Vol 30, No. 2, 33–58.
- [6] MA Y., PRASAD M.N.V., RAJKUMAR M., FREITAS H., *Plant growth promoting rhizobacteria and endophytes accelerate phytoremediation of metalliferous soils*, Biotechnology Advances, 2011, Vol. 29, No. 2, 248–258.
- [7] KACPRZAK M., *Fitoremediacja gleb skażonych metalami ciężkimi*, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2013.
- [8] [http://pl.sweve.net/word\\_show.htm/?1727864\\_3&Nitrofenolanu\\_sodu](http://pl.sweve.net/word_show.htm/?1727864_3&Nitrofenolanu_sodu) (10.02.2015).
- [9] ROSIKOŃ K., *Osady ściekowe w nawożeniu wybranych roślin energetycznych*, Inżynieria i Ochrona Środowiska, 2014, Vol. 17, No. 2, 339–348.
- [10] NOWAK M., KACPRZAK M., GROBELAK A., *Osady ściekowe jako substytut glebowy w procesach remediacji i rekultywacji terenów skażonych metalami ciężkimi*, Inżynieria i Ochrona Środowiska, 2010, Vol. 13, No. 2, 121–131.
- [11] BIEŃ J., NECZAJ E., WORWAĞ M., GROSSER A., NOWAK D., MILCZAREK M., JANIK M., *Kierunki zagospodarowania osadów ściekowych w Polsce po roku 2013*, Inżynieria i Ochrona Środowiska, 2011, Vol. 14, No.4, 375–384.
- [12] PAJAŁ M., JASIK M., *Poziom akumulacji cynku, kadmu i ołowiu w wierzchniej warstwie gleb leśnych w sąsiedztwie huty cynku „Miasteczko Śląskie”*, Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Zielonogórskiego: Inżynieria środowiska, 17, 112–122.
- [13] WÓJCIK M., GRUBECKI I., *Ocena efektywności pulapkowania katalazy Terminox Ultra w żelu alginianu wapnia*, Inżynieria i Aparatura Chemiczna, 2012, Vol. 51, No. 4, 195–196.
- [14] SHIN S.J., HAN J.H., MANNING E.J., COLLINS M.T., *Rapid and reliable method for quantification of Mycobacterium paratuberculosis by use of the BACTEC MGIT 960 System*, Journal of Clinical Microbiology, 2007, Vol. 45, No. 6, 1941–1948.
- [15] SHENG X.F., HE L.Y., WANG Q.Y., YE H.S., JIANG C., *Effects of inoculation of biosurfactant producing Bacillus sp. J119 on plant growth and cadmium uptake in a cadmium amended soil*, J Hazard Mater, 2008, 155, 17–22.
- [16] CHO K.M., HONG S.Y., LEE S.M., KIM Y.H., KAHNG G.G., LIM Y.P., KIM H., YUN H.D., *Endophytic bacterial communities in ginseng and their antifungal activity against pathogens*, Microbial Ecology, 2007, Vol. 54, No. 2, 341–351.
- [17] LONG H.H., SCHMIDT D.D., BALDWIN I.T., *Native bacterial endophytes promote host growth in a species-specific manner, phytohormone manipulations do not result in common growth responses*, 2008, PLoS ONE, Vol. 3, No.7, 1–10.
- [18] PAWŁOWSKI L., *How Heavy Metals Affect Sustainable Development*, Rocznik Ochrony Środowiska (Annual Set of The Environment Protection), 2011, Vol. 13. 51–64.

## INFLUENCE OF PGPR BACTERIA AND SOIL ADDITIVES ON PLANT GROWTH PROMOTION

This publication describes the impact of combined impact of plant growth-promoting bacteria (PGPR) and soil additives: lime, sewage sludge with a low content of heavy metals and organic plants growth stimulator (4-nitrophenol sulfate), on the promotion of the growth of red fescue (*Festuca rubra* L.). This study has shown that the effective promotion of the growth of grass on areas degraded by heavy metals provides a combination of soil additives containing sewage sludge. The soil amendments improve the chemical, physical and biological parameters of the soil.

Cumulative impact of the lime, sewage sludge, growth stimulator and a consortium of bacteria proved the most effective combination of plant growth promotion on degraded areas.

Ewa NECZAJ, Kamila HRUT, Anna GROSSER, Tomasz KAMIZELA\*

## **INTENSYFIKACJA PRODUKCJI BIOGAZU W PROCESIE FERMENTACJI OSADÓW ŚCIEKOWYCH Z WYKORZYSTANIEM FIZYKOCHEMICZNYCH METOD DEZINTEGRACJI**

Powstawanie osadów ściekowych, definiowanych jako wydzielona ze ścieków mineralno-organiczna faza stała, jest nieodłącznym elementem procesu oczyszczania ścieków. Stale wzrastające wymagania dotyczące jakości ścieków odprowadzanych do odbiorników wiążą się z koniecznością wdrażania wysoce efektywnych metod ich oczyszczania. Skutkuje to systematycznym wzrostem generowanej masy osadów ściekowych. Coraz bardziej surowe przepisy w zakresie gospodarki odpadami powodują konieczność właściwego przetwarzania osadów ściekowych w tym odzysku i unieszkodliwiania, co z kolei stanowi poważny problem natury technicznej, ekologicznej, oraz ekonomicznej. Najpowszechniejszą metodą stabilizacji osadów ściekowych jest mezofilowa fermentacja metanowa. W efekcie zastosowania procesu następuje nie tylko zmniejszenie ilości osadów, ich stabilizacja pod względem sanitarnym, ale także odzysk energii w postaci biogazu, który stanowi istotny punkt w rozwoju energetyki z odnawialnych źródeł. Dlatego też coraz częściej podejmowane są działania mające na celu zwiększenie produkcji biogazu w procesie beztlenowej stabilizacji osadów. Jednym z tych działań jest dezintegracja osadów. W niniejszej pracy przedstawiono przegląd wybranych fizykochemicznych metod dezintegracji osadów.

### 1. WSTĘP

Szereg badań w dyscyplinie inżynieria środowiska ma na celu znalezienie rozwiązań prowadzących do unowocześnienia obecnie stosowanych metod przeróbki osadów ściekowych. Jednym z najpopularniejszych sposobów stabilizacji jest proces fermentacji metanowej. Jednak osady ściekowe stosunkowo trudno ulegają beztleno-

---

\* Politechnika Częstochowska, Instytut Inżynierii Środowiska, ul. Brzeźnicka 60a, 42-200 Częstochowa, agrosser@is.pcz.czyst.pl.

wemu rozkładowi, co z kolei wpływa na niewystarczający stopień przefermentowania oraz niską produkcję biogazu. Jednym z rozwiązań prowadzącym do poprawy zdolności osadów do biodegradacji w warunkach anaerobowych jest ich dezintegracja przed skierowaniem do komór fermentacji. Zabieg ten prowadzi do zniszczenia struktury kłaczków osadu i kolejno rozerwania błon komórkowych mikroorganizmów, dzięki czemu enzymy i materia organiczna stają się substratem łatwo dostępnym dla mikroorganizmów fermentacji metanowej. Dezintegracja bezpośrednio wpływa na intensyfikację hydrolitycznej fazy procesu. Finalnym efektem są natomiast korzyści w postaci zwiększenia produkcji biogazu oraz zwiększenia stopnia przefermentowania [7, 16].

## 2. FIZYKOCHEMICZNE METODY DEZINTEGRACJI OSADÓW ŚCIEKOWYCH

### 2.1. METODY CHEMICZNE

Zasada działania metod chemicznych opiera się na reakcji czynnika dezintegrującego ze składnikami błon komórkowych mikroorganizmów. Prowadzi to do ich zniszczenia, a w konsekwencji uwolnienia cennych wewnątrzkomórkowych substratów i ich hydroliza do substancji prostych, łatwiej przyswajalnych przez bakterie fermentacji metanowej. Wyróżnia się trzy podstawowe metody chemicznej dezintegracji osadów: hydrolizę zasadową i kwaśną, ozonowanie, oraz reakcję Fentona [1, 2, 6].

#### 2.1.1. HYDROLIZA ZASADOWA I KWAŚNA

Dezintegracja osadów zasadami jest metodą relatywnie prostą, energooszczędną i wysoce efektywną. Zaletą tej metody jest również zmniejszenie ilości mikroorganizmów patogennych w osadach. Na skalę techniczną stosuje się wyłącznie hydrolizę zasadową, wykorzystując głównie wodorotlenki sodu i potasu. Badania przeprowadzone przez Yunquin i in. [19] dowiodły, że produkcja biogazu z osadów zdezintegrowanych wodorotlenkiem sodu była o 83% większa w porównaniu do fermentacji osadów nie poddanych dezintegracji.

Podjęto próby dezintegracji osadów kwasem siarkowym, jednakże metoda ta okazała się mało efektywna i ekonomicznie nieopłacalna z uwagi na konieczność stosowania dużych dawek kwasu [1].

#### 2.1.2. REAKCJA FENTONA

Dezintegracja osadów z wykorzystaniem reakcji Fentona, bazuje na działaniu silnie utleniających grup nadtlennokowych.

Jak dowodzą badania, stosowanie reakcji Fentona pozwala zwiększyć produkcję biogazu o ok. 75% w porównaniu z próbą kontrolną. Jednakże wdrożenie tej metody na skalę techniczną jest mało opłacalne z uwagi na silną korozję instalacji.

Alternatywną dla reakcji Fentona metodą jest zastosowanie kwasu nadoctowego. Jak podaje Shang i Hou [14] produkcja biogazu z osadów kondycjonowanych kwasem nadoctowym wzrasta o 72% w porównaniu z osadami nie kondycjonowanymi. Co istotne, metoda ta nie powoduje korozji urządzeń w węźle przeróbki osadów [4, 14].

### 2.1.3. OZONOWANIE

Ozonowanie jest unikalną metodą dezintegracji osadów ściekowych, z uwagi na brak powstawania produktów ubocznych. Ozon jest silnym utleniaczem, zdolnym utleniać zarówno materię organiczną, jak i substancje mineralne. Istota ozonowania polega na rozbiciu struktury kłaczków osadu, następnie dezintegracji mikroorganizmów i utlenieniu substancji organicznych. Z badań przeprowadzonych przez Goel i in. wynika, że produkcja biogazu osadów poddanych ozonowaniu wzrasta o 30%. Dodatkowo metoda ta pozwala na skrócenie czasu fermentacji, wzrost stopnia przefermentowania oraz niszczy mikroorganizmy patogenne [2, 3, 6].

## 2.2. METODY MECHANICZNE

Działanie mechanicznych metod dezintegracji polega na poddaniu osadów działaniu czynników fizycznych, które powodują zniszczenie struktury kłaczków osadu oraz mechaniczne uszkodzenie błon komórkowych mikroorganizmów. Dzięki temu ulega skróceniu hydrolityczna faza fermentacji metanowej, ponieważ uwolniona materia organiczna jest bardziej podatna na biodegradację [6].

### 2.2.1. ULTRADŹWIĘKI

Zasada działania ultradźwięków opiera się na zjawisku kawitacji, w osadzie poddanym działaniom fal ultradźwiękowych powstają obszary wysokiego i niskiego ciśnienia (a nawet próżni), tworzą się mikropęcherzyki, które implodując powodują rozerwanie błon komórkowych mikroorganizmów. W praktyce stosuje się fale ultradźwiękowe o częstotliwości 20–200 kHz. Badania dowodzą, że zastosowanie metody ultradźwiękowej generuje wzrost ilości wytwarzanego biogazu o 26–75%. Metoda ta nie jest pobawiona wad, takich jak korozja i konieczność częstej wymiany sonotrold oraz wysoki pobór energii. Dezintegracja ultradźwiękowa jest jednak szeroko stosowana na skalę techniczną z uwagi na kompaktowy układ instalacji, krótki czas dezintegracji oraz brak powstawania uciążliwych odorów [6, 8, 9].



### 2.2.2. PROMIENIOWANIE GAMMA

Zasada dezintegrującego działania promieni gamma polega na ich przenikaniu do wnętrza komórek bakteryjnych, co w konsekwencji powoduje ich zniszczenie. Promieniowanie może być wywołane poprzez bezpośrednią jonizację cząstek, bądź też poprzez jonizowanie promieniowania elektromagnetycznego pochodzącego z radionuklidu. W praktyce stosuje się tą drugą metodę, jako radionuklid wykorzystuje się zazwyczaj kobalt-60.

Dezintegracja promieniowaniem gamma nie jest stosowana w skali technicznej z uwagi na wysokie zużycie energii i niski wzrost produkcji biogazu. Główną zaletą tej metody jest wysoki stopień higienizacji osadu [10].

### 2.2.3. MIESZANIE W MŁYNACH KULOWYCH

Dezintegracja przy użyciu młynów kulowych opiera się na mechanicznym rozdrobnieniu cząstek osadu. Stosuje się dwa rodzaje młynów: młyn Kady, który składa się z dwóch obracających się talerzy, oraz złożony z komory w kształcie walca wypełnionej obracającymi się kulkami młyn mokry. Główne zalety młynów kulowych to ograniczenie emisji odorów i wysoka efektywność. Jednak duża podatność elementów na korozję, znaczne straty energii i duży pobór mocy zdecydowały o tym, że nie jest to metoda stosowana na szeroką skalę [17].

### 2.2.4. IMPULSY ELEKTRYCZNE

Metoda polega na zastosowaniu w strumieniu osadu pulsacyjnego prądu elektrycznego o napięciu do 10 kV. Powstające fale uderzeniowe powodują dezintegrację łączków osadu i pękanie błon komórkowych bakterii. Badania dowiodły, że zastosowanie impulsów elektrycznych powoduje 20% wzrost produkcji biogazu w porównaniu z próbą kontrolną. Istotne wady tej metody to duża korozyjność elektrod i wysokie koszty eksploatacji [17, 18].

### 2.2.5. WIRÓWKI DEZINTEGRACYJNE

Wirówki dezintegracyjne wykorzystują działanie siły odśrodkowej w celu zagęszczenia osadu oraz jego dezintegracji. Osad wydostający się z wirówki natrafia na noże lizacyjne lub specjalne pierścienie, które powodują jego rozbicie i zniszczenie komórek mikroorganizmów.

Badania dowodzą, że zastosowanie wirówek dezintegracyjnych wpływa na zwiększenie produkcji biogazu o 15–26% oraz pozwala osiągnąć o 50% wyższy stopień przefermentowania materii organicznej w porównaniu z osadem nie poddanym dezintegracji [5].

Do zalet tej metody należy jej prostota i brak uciążliwych odorów. Jednak wysokie zużycie energii i niewystarczająca ilość badań sprawia, że wirówki dezintegracyjne są rzadko stosowane na skalę techniczną [12].

#### 2.2.6. METODA HYDROMECHANICZNA (HOMOGENIZACJA CIŚNIENIOWA)

Metoda ta, podobnie jak ultradźwięki, bazuje na zjawisku kawitacji. System składa się z wysokociśnieniowej pompy wytwarzającej ciśnienie sięgające kilkuset bar i zwężki kawitacyjnej. Osad pompowany jest z małą prędkością i pod dużym ciśnieniem. Po przejściu przez zwężkę następuje nagły wzrost prędkości i spadek ciśnienia, co sprzyja powstawaniu pęcherzyków kawitacji, które powodują dezintegrację osadu [17].

Badania wskazują, że zastosowanie wysokociśnieniowej homogenizacji może przyczynić się do wzrostu produkcji biogazu średnio o 30% [11].

Metoda hydromechaniczna jest stosunkowo prosta do wdrożenia, jednak obarczona jest szeregiem wad, do których należy zaliczyć niski stopień redukcji patogenów, wysokie zużycie energii, problem z zapychaniem zwężki i wysokie zużycie elementów.

### 2.3. METODY TERMICZNE

Obróbka cieplna powoduje zerwanie wiązań chemicznych w błonach komórkowych mikroorganizmów, w skutek czego następuje uwolnienie wewnątrzkomórkowych węglowodanów i lipidów. Działanie temperaturą w zakresie 60–180°C prowadzi do całkowitego zniszczenia błon komórkowych, co z kolei skutkuje uwolnieniem wszystkich składników komórki.

#### 2.3.1. KONWENCJONALE OGRZEWANIE

Metoda ta polega na poddaniu osadów działaniu wysokiej temperatury. Energia dostarczana jest do układu poprzez wymienniki ciepła lub w postaci pary wodnej.

Jak pokazują badania zastosowanie tej metody pozwala osiągnąć wzrost produkcji biogazu na poziomie 25–75%.

Obróbka cieplna osadów jest metodą umożliwiającą osiągnięcie wysokiego stopnia higienizacji osadów. Wysokie koszty inwestycyjne i eksploatacyjne stanowią istotne ograniczenie w zastosowaniu tej metody [12, 17].

### 2.3.2. MIKROFALE

Promieniowanie mikrofalowe jest rodzajem promieniowania elektromagnetycznego z zakresu 300MHz do 30GHz. Jest to zaburzenie pól elektrycznego i magnetycznego rozchodzące się w przestrzeni prostopadle w stosunku do kierunku fali. Oddziaływanie promieniowania mikrofalowego z materią powodowane jest głównie reorientacją cząstek materii obdarzonych ładunkiem, bądź też będących układami biegunowymi w polu elektromagnetycznym o bardzo wysokiej częstotliwości. Badania dowodzą, że metoda ta pozwala na zwiększenie produkcji biogazu o 31%–79%.

Dezintegracja osadów promieniowaniem mikrofalowym jest skuteczną alternatywą dla konwencjonalnych metod termicznych. Mikrofałe są bezkontaktową, szybką i możliwie energooszczędną metodą. Brak jednak szczegółowych badań stanowi istotne ograniczenie w rozwoju i aplikacji instalacji mikrofalowej dezintegracji [15].

## 3. WYBÓR METODY KONDYCJONOWANIA

W świetle postępującej wiedzy dotyczącej procesów pozwalających na intensyfikację fermentacji metanowej osadów ściekowych, wybór odpowiedniej metody dezintegracji osadów niejednokrotnie stanowi problem. Głównym kryterium jest prognozowany wzrost ilości wyprodukowanego biogazu oraz stopnia przefermentowania osadów w porównaniu do klasycznych układów fermentacji metanowej. Zdecydowana większość zbadanych metod dezintegracji osadów daje gwarancję wzrostu ilości generowanego biogazu, jednakże dane dotyczące maksymalnego wzrostu są różne. Jest to związane z faktem, że skład i właściwości osadów ściekowych są zmienne i różne dla poszczególnych oczyszczalni, zatem nie można stwierdzić, która metoda jest najlepsza. Należy także pamiętać, że każda z technik dezintegracji obarczona jest pewnymi ograniczeniami w stosowaniu na skalę techniczną. Wdrażane są głównie te metody, które zostały dokładnie zbadane i uzyskały pozytywne opinie w skali technicznej. Są to przede wszystkim techniki mechaniczne i termiczne, których podstawą działania jest proces kawitacji [13].

## 4. PODSUMOWANIE

Wzrost generowanej masy osadów ściekowych sprawia, że ich odpowiednie zagospodarowanie stanowi problem. W ostatnich latach coraz większy nacisk kładzie się na metody, które pozwalają na zmniejszenie objętości osadów oraz uzyskanie produktu bezpiecznego pod względem sanitarnym. Bardzo istotnym jest również aspekt od-

zysku energii, który przekłada się na zmniejszenie kosztów eksploatacyjnych. Dlatego też najpowszechniej stosowaną metodą przeróbki osadów ściekowych jest fermentacja metanowa. Posiada ona jednak szereg wad, takich jak długi czas zatrzymania osadów, niski stopień przefermentowania i mała wydajność produkcji biogazu. Dlatego też podejmowane są próby intensyfikacji procesu.

Jednym z rozwiązań jest dezintegracja osadów przed fermentacją, mająca na celu zniszczenie struktury osadów i komórek mikroorganizmów. W ten sposób materia organiczna staje się łatwo dostępna dla organizmów fermentacji metanowej, co pozwala na skrócenie fazy hydrolitycznej procesu i daje wymierne korzyści w postaci zwiększenia ilości biogazu i stopnia przefermentowania osadów.

Do najbardziej praktycznych sposobów dezintegracji osadów należy zaliczyć metody mechaniczne, a wśród nich metody kawitacyjne i termiczne, co wynika z bilansu energetycznego i eksploatacyjnego.

*Źródło finansowania: BS/PB-401-301/13.*

#### LITERATURA

- [1] CHIU Y.C., CHANG C.N., LIN J.G., HUANG S.J., *Alkaline and ultrasonic pretreatment of sludge before anaerobic digestion*, Water Science and Technology, 1997, Vol. 36, No. 11, 155–162.
- [2] DELERIS S., GEAUGEY V., CAMACHO P., DEBELLEFONTAINE H., PAUL E., *Minimization of sludge production in biological processes: an alternative solution for the problem of sludge disposal*, Water Science and Technology, 2002, Vol. 46, No. 10, 63–70.
- [3] DELERIS S., PAUL E., AUDIC J.M., ROUSTAN M., DEBELLEFONTAINE H., *Effect of ozonation on activated sludge solubilization and mineralization*, Ozone: Science and Engineering, 2000, Vol. 22, No. 5, 473–486.
- [4] DEWIL R., APPELS L., BAYENS J., DEGREVE J., *Peroxidation enhances the biogas production in the anaerobic digestion of biosolids*, Journal of hazardous materials, 2007, Vol.146, No. 3, 577–581.
- [5] ELLIOTT A., MAHMOOD T., *Pretreatment technologies for advancing anaerobic digestion of pulp, and paper biotreatment residues*, Water Research, Vol. 41, No. 19, 4273–4286.
- [6] FOLADORI P., ANDREOTTOLA G., ZIGLIO G., *Sludge Reduction Technologies in Wastewater Treatments Plants*, IWA Publishing, London 2010.
- [7] GUPTA P., SINGH R.S., SACHAN A., VIDYARTHI A.S., GUPTA A., *A re-appraisal on intensification of biogas production*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 16, No. 7, 4908–4916.
- [8] HIELSCHER *Ultrasound technology*, <http://www.hielscher.com/ultrasonic-homogenizers-for-liquid-processing-3.htm?gclid=C1zzys6D68MCFWbHtAodklsArw>.
- [9] HOGAN F., MORMEDE S., CLARCK P., CRANE M., *Ultrasonic sludge treatment for enhanced anaerobic digestion*, Water Science and Technology, Vol. 50, No. 9, 25–32.
- [10] LAFITTE-TROUQUE S., FORSTER C.F., *The use of ultrasound and  $\gamma$ -irradiation as pretreatment for the anaerobic digestion of WAS at mesophilic and thermophilic temperatures*, Bioresource Technology, 2002, Vol. 84, No. 2, 113–118.

- [11] ONYECHE T., *Sewage sludge as source of energy*, [w]: Proceeding of the IWA specialized conference on sustainable sludge management: state-of-the-art, challenges and perspectives, Moscow Russia, May 29–31, 235–241.
- [12] PEREZ-ELVIRA S.I., DIEZ P.N., FERNANDEZ-POLANCO F., *Sludge minimization technologies*, Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, 2006, Vol. 5, No. 4, 375–398.
- [13] PODEDWORNA J., UMIEJEWSKA K., *Technologia osadów ściekowych*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2008.
- [14] SHANG M., HOU H., *Studies on effect to paracetic acid pretreatment on anaerobic fermentation biogas production from sludge*, [w]: Power and Energy Engineering Conference, 2009, APPEEC 2009. Asia-Pacific. IEEE, 2009, 1–3.
- [15] QIAO W., WANG W., XUN R., LU W., YIN K., *Sewage sludge hydrothermal treatment by microwave irradiation combined with alkali addition*, Journal of Materials Science, Vol. 43, No. 7, 2431–2436.
- [16] TCHOBANOGLIOUS G., BURTON FL, STENSEL HD., *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse*, Metcalf & Eddy Inc., 3rd Edition, McGraw-Hill, New York 2003.
- [17] VINAY K.T., SHANG-LIEN L., *Application of physic-chemical pretreatment methods to enhance the sludge disintegration and subsequent anaerobic digestion: an up to date review*, Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, 2011, Vol. 10, No. 3, 215–242.
- [18] WEISE H.G.G., JUNG M., *Sludge disintegration by electrical shockwaves*, International conference on pulsed power applications (PPA), Gelsenkirchen 27–29 March 2001.
- [19] YUNQIN L., DEHAN W., SHAOQUAN W., CHUNMIN W., *Alkali pretreatment enhances biogas production in the anaerobic digestion of pulp and paper sludge*, 2009, Journal of Hazardous Materials, Vol. 170, No. 1, 366–373.

#### APPLICATION OF PHYSIC-CHEMICAL PRETREATMENT METHODS TO INTENSIFICATION OF ANAEROBIC DIGESTION OF SEWAGE SLUDGE

Anaerobic digestion (AD) is the most applied technologies for sludge treatment. However, low suspended solid removal and very long retention time are the main factors limiting the effectiveness of the process. For these reasons, in recent years many researches focus on intensification of limiting step of process AD, namely hydrolysis. Disintegration of sewage sludge is one of methods to enhance anaerobic digestion efficiency. These method disrupt cell walls of microorganism, which causes to the lysis or disintegration of sludge cells and consequently releases intracellular polymers and polymers from cell walls into the liquid phase. The use of these methods generally leads to an increase in the degree of decomposition of organic matter, what leads to higher energy recovery (biogas production) and lower residual digested sludge. In this review describes mechanical, thermal and chemical pretreatment methods.

Piotr OFMAN, Monika PUCHLIK, Joanna STRUK-SOKOŁOWSKA,  
Urszula WYDRO, Dawid ŁAPIŃSKI\*

## **ANALIZA ZAWARTOŚCI PIERWIASTKÓW METALICZNYCH W GLEBIE PRZYGOTOWANEJ POD SKŁADOWANIE KOMUNALNYCH OSADÓW ŚCIEKOWYCH**

Celem pracy była analiza zmian w zawartości Cr ogólnego, Zn, Cd, Cu, Ni, Pb i Hg w glebie, która wykorzystywana zostanie pod składowanie osadów ściekowych z Miejskiej Oczyszczalni Ścieków w Stawiskach. Zawartość poszczególnych pierwiastków nie przekraczała poziomu tła geochemicznego, zgodnie z wytycznymi opracowanymi przez IUNG. Badania prowadzone były w okresie od 2011 do 2015 roku. Do oceny istotności różnic pomiędzy zawartością poszczególnych pierwiastków w ciągu okresu badawczego wykorzystano test NIR Fishera, który wykazał statystycznie istotną różnicę jedynie w zawartości Cd pomiędzy latami 2013 i 2015 oraz 2014 i 2015.

### **1. WSTĘP**

Osady ściekowe powstające w trakcie oczyszczania ścieków są jednym z podstawowych odpadów procesów technologicznych [16]. Najczęściej osad nadmierny usuwany z układu poddawany jest higienizacji i odwodnieniu. Po tych procesach może on zostać wykorzystany do celów innych niż utylizacja. Jednym z najczęściej stosowanych rozwiązań jest składowanie osadów ściekowych. Jednakże przez wzgląd na ich właściwości nawozowe jedną z możliwości ich wykorzystania są cele rolnicze [1, 5]. Oprócz wielu zalet jakie niesie za sobą ich zastosowanie w hodowli roślin, należy mieć też na uwadze pewne zagrożenia i ryzyko związane z ich wykorzystaniem [7]. Mianowicie większość mikrozanieczyszczeń mineralnych i organicznych adsorbowana jest w kłaczkach osadu i wraz z nim opuszcza układ technologiczny oczyszczalni ścieków [15]. Efektem tego są mniejsze stężenia poszczególnych składników w ściekach oczyszczonych, ale większe zawartości w osadzie odprowadzonym z układu. Stąd też niezbędne jest przeprowadzenie badań, które

---

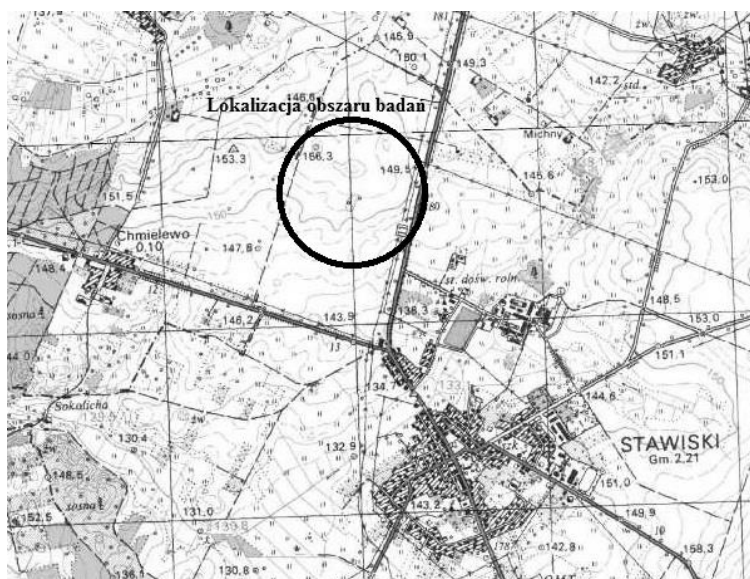
\* Politechnika Białostocka, ul. Wiejska 45A, 15-333 Białystok, p.ofman@pb.edu.pl.

dokładnie określa zmiany jakim podlegają poszczególne pierwiastki metaliczne na przestrzeni wielolecia w glebach, na których osady mają być składowane.

Celem pracy była analiza zawartości wybranych pierwiastków metalicznych w glebach, które zostaną wykorzystane na cele składowania osadów ściekowych z Miejskiej Oczyszczalni Ścieków w Stawiskach.

## 2. METODYKA BADAŃ

Teren, na którym zaplanowano składowanie osadów ściekowych oddalony był od większych szlaków komunikacyjnych, stąd jego jedynym źródłem pierwiastków metalicznych powinny być w przyszłości osady dostarczane z oczyszczalni ścieków. Obszar zlokalizowany jest w okolicy miejscowości Stawiski, położonej w powiecie kolneńskim w województwie podlaskim. Oczyszczalnia ścieków w Stawiskach należy do grupy małych oczyszczalni (RLM = 2530). Odprowadzane są do niej systemem kanalizacyjnym ścieki z obrębu Stawisk oraz ścieki dowożone taborem asenizacyjnym z sąsiednich wsi.



Rys. 1. Lokalizacja obszaru badań [geoportal]

Na cele pracy wykorzystane zostały wyniki badań prowadzone przez Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Białymstoku Delegatura w Łomży z okresu od 2011 do 2015 roku. Próbkę pobierane były dwa razy do roku. W roku 2011 i 2015 pobrano tylko 1 próbkę, odpowiednio w drugiej i w pierwszej połowie. W glebie ba-

dano odczyn, zawartość fosforu przyswajalnego, Cr ogólnego, Zn, Cd, Cu, Ni, Pb i Hg. Poszczególne składniki przeanalizowano zgodnie z następującymi normami i procedurami badawczymi:

- odczyn: PN-ISO 10390:1997
- Hg- PB- 69 wyd. 3 z dnia 03.09.2007
- Cr ogólny- PB- 68 wyd. 2 z dnia 25.26.2007
- Zn, Cd, Cu, Ni, Pb- PB- 67 wyd. 2 z dnia 25.06.2007

Analiza zawartości fosforu przyswajalnego wykonana została zgodnie z metodyką przedstawioną przez Ostrowską i in. [9].

Zakres statystycznej obróbki danych obejmował średnią arytmetyczną, minimum, maksimum, medianę i odchylenie standardowe, natomiast do oceny zmian pomiędzy zawartością poszczególnych pierwiastków metalicznych w ciągu trwania okresu badawczego wykorzystany został test NIR Fishera, którego wynikiem była wartość prawdopodobieństwa. Test NIR Fishera został wybrany do porównania wyników badań przez wzgląd na największą moc testu i jego najmniejszą kontrowersyjność co do otrzymanych wyników.

Statystyczną analizę wyników badań wykonano z wykorzystaniem pakietu Statistica 10 w polskiej wersji językowej pracującą na platformie Microsoft Windows 7 Home Edition.

### 3. ANALIZA WYNIKÓW BADAŃ I DYSKUSJA

W tabeli 1 zestawiono statystyki podstawowe obliczone na podstawie przeprowadzonych badań.

Odczyn badanej gleby zawierał się w przedziale od 5,7 do 8,3. Najmniejszą wartość zaobserwowano w drugiej połowie 2013 roku, a wartość największą w roku 2011. Wartość odchylenia standardowego (0,9) sugeruje, że pH gleby zmieniało się stopniowo w ciągu trwania okresu badawczego. Odczyn badanej gleby w ciągu okresu badawczego zmienił się z alkalicznego do lekko kwaśnego i był charakterystyczny dla gleb ciężkich [14].

Zawartość przyswajalnych form fosforu zmieniała się stosunkowo mocno w ciągu czasu prowadzenia badań. Przedział zmienności tego wskaźnika zawierał się od 2,3 do 40,0 mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/100g przy odchyleniu standardowym równym 12,3. Największą zawartość fosforu przyswajalnego uzyskano w drugiej połowie 2013 roku, a najmniejszą w roku 2011. Średnia zawartość tego składnika równa była 15,5 mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/100g. Podobna wartość przyswajalnych form fosforu zaobserwowana została przez Jakubus i in. [4], w trakcie badań prowadzonych nad glebami sąsiadującymi z odkrywką węgla brunatnego niedaleko Konina. Uzyskane zawartości fosforu przyswajalnego tożsame były z wartościami jakie autorzy uzyskali dla murszastego poziomu diagnostycznego.



Tabela 1. Statystyki podstawowe

Wielkość	Jednostka	Średnia arytmetyczna	Minimum	Maksimum	Mediana	Odchylenie standardowe
Odczyn	pH	-	5,7	8,3	6,7	0,9
Fosfor przyswajalny	mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / 100g	15,5	2,3	40,0	13,6	12,3
Cr ogólny	mg·kg <sup>-1</sup>	8,19	4,16	11,20	10,00	2,75
Zn	mg·kg <sup>-1</sup>	32,07	25,30	54,10	27,20	10,16
Cd	mg·kg <sup>-1</sup>	0,39	0,10	1,00	0,38	0,30
Cu	mg·kg <sup>-1</sup>	7,58	4,33	10,00	7,85	2,52
Ni	mg·kg <sup>-1</sup>	7,80	4,85	10,00	8,89	2,44
Pb	mg·kg <sup>-1</sup>	7,27	1,25	10,00	8,05	3,28
Hg	mg·kg <sup>-1</sup>	0,028	0,016	0,047	0,022	0,011

Zawartość Cr ogólnego mieściła się w przedziale od 4,16 do 11,20 mg·kg<sup>-1</sup>. Średnia arytmetyczna dla tego pierwiastka równa była 8,19 mg·kg<sup>-1</sup>, a odchylenie standardowe 2,75 mg·kg<sup>-1</sup>, stąd też zmiany jakie zostały odnotowane w zawartości Cr ogólnego nie były znaczne. Najmniejszą zawartość zaobserwowano w pierwszej połowie 2012 roku, a największą w roku 2011. Podobne zawartości Cr ogólnego zaobserwowali Żurek i Prokopiuk [17] podczas badania gleb przyległych do autostrady A2. Jednakże, uzyskane przez nich wyniki nie pozwalały na jednoznaczne określenie wpływu zanieczyszczeń drogowych na zawartość tego pierwiastka w badanej glebie.

Zawartość Zn w poszczególnych etapach realizacji badań nie była mocno zróżnicowana. Średnia arytmetyczna równa była 32,07 mg·kg<sup>-1</sup>, natomiast odchylenie standardowe 10,16 mg·kg<sup>-1</sup>. Najczęściej zawartość tego pierwiastka mieściła się w przedziale od około 26,00 do 31,00 mg·kg<sup>-1</sup>. Wyjątek stanowi wartość maksymalna, którą zaobserwowano w pierwszej połowie 2012 roku. Poziom Zn w badanej glebie odpowiadał poziomowi tła geochemicznego zgodnie z wytycznymi Instytutu Upraw Nawożenia i Gleboznawstwa [6]. Zbliżone zawartości Zn otrzymała Skawaryło- Bednarz [13] badające gleby produkcyjne przyległe do Roztoczańskiego Parku Narodowego. Wartości uzyskane przez autorkę zmieniały się w przedziale od 11,0 do 37,1 mg·kg<sup>-1</sup> Zn.

Zawartość Cd w ciągu okresu badawczego ulegała znacznym wahaniom. Przedział zmienności wielkości tego pierwiastka w badanej glebie zawierał się od 0,10 do 1,00 mg·kg<sup>-1</sup> przy średniej arytmetycznej równej 0,39 mg·kg<sup>-1</sup> i odchyleniu standardom równym 0,30 mg·kg<sup>-1</sup>. Największą zawartość Cd zaobserwowano w roku 2015, a najmniejszą w 2011. Poziom Cd w badanej glebie oscylował w granicy poziomu tła geochemicznego zgodnie z wytycznymi Instytutu Upraw Nawożenia i Gleboznawstwa [6]. Podobne zawartości Cd zaobserwował Gonddek [3] w glebach, na których stosowane były osady ściekowe z przemysłu garbarskiego. Średnia zawartość Cd uzyskana przez Gondka równa była około 0,50 mg·kg<sup>-1</sup>.

Zawartość Cu zmieniała się w zakresie od 4,33 do 10,00 mg·kg<sup>-1</sup>. Średnia zawartość tego pierwiastka w badanej glebie wynosiła 7,85 przy odchyleniu standardowym 2,52 mg·kg<sup>-1</sup> co sugeruje stosunkowo równomierne zmiany tego pierwiastka w ciągu okresu badawczego. Poziom Cu w badanej glebie zaliczyć można do poziomu tła geochemicznego zgodnie z wytycznymi Instytutu Upraw Nawożenia i Gleboznawstwa [6]. Podobne zawartości Cu zaobserwowali Piekarczyk i in. [12] na glebach nawożonych popiołem z jęczmienia, pszenicy i rzepaku. Średnia całkowita zawartość Cu oznaczona przez Piekarczyka wynosiła 5,22 mg·kg<sup>-1</sup>.

Podobnie do Cu zawartość Ni nie zmieniała się znacząco w ciągu trwania badań o czym świadczy stosunkowo mała wartość odchylenia standardowego (2,44 mg·kg<sup>-1</sup>) w porównaniu do średniej arytmetycznej (7,80 mg·kg<sup>-1</sup>) i mediany (8,89 mg·kg<sup>-1</sup>). Przedział wartości jakie przyjmowały zawartości Ni w badanej glebie mieściły się w zakresie od 4,85 do 10,00 mg·kg<sup>-1</sup>. Najmniejszą zawartość Ni zaobserwowano w pierwszej połowie 2012 roku, natomiast największą w roku 2015. Poziom Ni w badanej glebie zaliczany jest do poziomu tła geochemicznego zgodnie z wytycznymi Instytutu Upraw Nawożenia i Gleboznawstwa [6]. Podobne zawartości Ni zaobserwowali Kaszubkiewicz i Jezierski [8] badając gleby powiatu Kłodzkiego. Zbliżone do zbadanych wartości autorzy otrzymali w okolicy miejscowości Kudowa (11,95 mg·kg<sup>-1</sup>), Szczytno (11,56 mg·kg<sup>-1</sup>) i Polanicy Zdrój (12,08 mg·kg<sup>-1</sup>).

Podobnie jak w przypadku Cu i Ni zmiany Pb w ciągu okresu badawczego był stosunkowo ujednoczone, pomimo znacznej różnicy pomiędzy zawartością minimalną i maksymalną. Średnia zawartość tego pierwiastka w badanej glebie wynosiła 7,27 mg·kg<sup>-1</sup> przy odchyleniu standardowym 3,28 mg·kg<sup>-1</sup>. Najmniejszą zawartość Pb zaobserwowano w pierwszej połowie 2012 roku, natomiast największą w pierwszej połowie 2014. Poziom Pb w badanej glebie odpowiadał poziomowi tła geochemicznego zgodnie z wytycznymi Instytutu Upraw Nawożenia i Gleboznawstwa [6]. Uzyskane zawartości Pb zbliżone były do wartości minimalnych (16,50 mg·kg<sup>-1</sup>) jakie uzyskali w swoich badaniach Petlyk i Belda [10], analizując gleby na terenie gminy Trzebinia.

Tabela 2. Wyniki testu NIR Fishera dla Cr ogólnego

Rok	2011	2012	2013	2014	2015
2011		0,21	0,39	0,77	0,77
2012	0,21		0,46	0,28	0,28
2013	0,39	0,46		0,54	0,54
2014	0,77	0,28	0,54		1,00
2015	0,77	0,28	0,54	1,00	

Zawartość Hg w badanej glebie nie podlegała znacznym zmianom w ciągu okresu badawczego co sugeruje stosunek średniej arytmetycznej (0,028 mg·kg<sup>-1</sup>) i mediany (0,022 mg·kg<sup>-1</sup>) do odchylenia standardowego (0,011 mg·kg<sup>-1</sup>). Zawartość minimalną

tego pierwiastka zaobserwowano w drugiej połowie 2014 roku i była ona równa  $0,016 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , natomiast wartość maksymalną równą  $0,047 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  uzyskano w drugiej połowie 2012 roku. Uzyskana zawartość Hg zgodnie z badaniami przeprowadzonymi przez Piaseczną [11] nie przekracza poziomu tła geochemicznego, które dla gleb Polski równe jest  $0,05 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

Test NIR Fishera przeprowadzony dla zawartości Cr ogólnego (tab. 2) w poszczególnych latach okresu badawczego nie wykazał istotnych statystycznie różnic. Sądzić zatem można, że zaobserwowane zmiany tego pierwiastka należą do przemian naturalnych zachodzących w ciągu roku. Podobne zjawisko zaobserwowano dla zawartości Zn, Cu, Ni, Pb i Hg. Wartości prawdopodobieństwa uzyskane na drodze testu NIR Fishera dla tych pierwiastków zostały przedstawione odpowiednio w tabeli 3 i 4-8.

Tabela 3. Wyniki testu NIR Fishera dla Zn

Rok	2011	2012	2013	2014	2015
2011		0,66	0,99	0,89	0,88
2012	0,66		0,59	0,56	0,55
2013	0,99	0,59		0,88	0,87
2014	0,89	0,56	0,88		0,99
2015	0,88	0,55	0,87	0,99	

Tabela 4. Wyniki testu NIR Fishera dla Cd

Rok	2011	2012	2013	2014	2015
2011		1,00	0,50	0,29	0,08
2012	1,00		0,42	0,24	0,07
2013	0,50	0,42		0,50	<b>0,05</b>
2014	0,29	0,24	0,50		<b>0,04</b>
2015	0,08	0,07	<b>0,05</b>	<b>0,04</b>	

Tabela 5. Wyniki testu NIR Fishera dla Cu

Rok	2011	2012	2013	2014	2015
2011		0,31	0,95	0,53	0,53
2012	0,31		0,23	0,16	0,16
2013	0,95	0,23		0,50	0,50
2014	0,53	0,16	0,50		1,00
2015	0,53	0,16	0,50	1,00	

Istotne statystycznie różnice zaobserwowano jedynie w zawartości Cd (tab. 4) pomiędzy latami 2013 i 2015 oraz 2014 i 2015. Różnice te pokrywają się z okresem prac budowlanych przy obwodnicy Stawisk. Stąd też sądzić można, że zmiany w zawarto-

ści Cd w tym okresie odpowiadał wzmożony ruch komunikacyjny w bliskim sąsiedztwie obszaru badawczego.

Tabela 6. Wyniki testu NIR Fishera dla Ni

Rok	2011	2012	2013	2014	2015
2011		0,39	0,69	0,79	0,79
2012	0,39		0,52	0,29	0,29
2013	0,69	0,52		0,50	0,50
2014	0,79	0,29	0,50		1,00
2015	0,79	0,29	0,50	1,00	

Tabela 7. Wyniki testu NIR Fishera dla Pb

Rok	2011	2012	2013	2014	2015
2011		0,26	0,95	0,65	0,65
2012	0,26		0,19	0,16	0,16
2013	0,95	0,19		0,64	0,64
2014	0,65	0,16	0,64		1,00
2015	0,65	0,16	0,64	1,00	

Tabela 8. Wyniki testu NIR Fishera dla Hg

Rok	2011	2012	2013	2014	2015
2011		0,80	0,46	0,34	0,45
2012	0,80		0,52	0,36	0,51
2013	0,46	0,52		0,65	0,89
2014	0,34	0,36	0,65		0,77
2015	0,45	0,51	0,89	0,77	

Istotne statystycznie różnice zaobserwowano jedynie w zawartości Cd (tab. 4) pomiędzy latami 2013 i 2015 oraz 2014 i 2015. Różnice te pokrywają się z okresem prac budowlanych przy obwodnicy Stawisk. Stąd też sądzić można, że zmiany w zawartości Cd w tym okresie odpowiadał wzmożony ruch komunikacyjny w bliskim sąsiedztwie obszaru badawczego.

#### 4. WNIOSKI

Nie zaobserwowano istotnych statystycznie różnic pomiędzy poszczególnymi latami badań dla zawartości Cr ogólnego, Zn, Cu, Ni, Pb i Hg. Zaobserwowano jedynie

różnice w zawartości Cd pomiędzy latami 2013 i 2015 oraz 2014 i 2015, której prawdopodobną przyczyną były prace budowlane związane z obwodnicą Stawisk.

Wszystkie spośród badanych pierwiastków charakteryzowały się zawartością na poziomie tła geochemicznego, w każdej z analizowanych próbek w ciągu okresu badawczego.

#### LITERATURA

- [1] AUGUSTYNOWICZ J., PIETKIEWICZ S., KALAJI M.H., RUSSEL S., *Wpływ nawożenia osadem ściekowym na wybrane parametry aktywności biologicznej gleby oraz wydajność aparatu fotosyntetycznego słonecznika bulwiastego (Helianthus tuberosus L.)*, Woda- Środowisko- Obszary Wiejskie, 2010, Vol. 10, No. 2(30), 7–18.
- [2] [geoportal.gov.pl](http://geoportal.gov.pl)
- [3] GONDEK K., *Zawartość metali ciężkich w glebie nawożonej osadami garbarskimi I kompostami z tych osadów*, Inżynieria Ekologiczna, 2003, No. 9, 112–121.
- [4] JAKUBUS M., GAJEWSKI P., KACZMAREK Z., *Właściwości fizykochemiczne i chemiczne poziomów wierzchnich wybranych gleb zlokalizowanych w sąsiedztwie planowanej odkrywki węgla brunatnego "Tomislawice"*, Rocznik Ochrony Środowiska, 2013, Vol. 15, 2232–2248.
- [5] JAKUBUS M., *Ocena przydatności osadów ściekowych w nawożeniu roślin*, Woda- Środowisko- Obszary Wiejskie, 2006, Vol. 6, No. 2(18), 87–97.
- [6] KABATA-PENDIAN A., PIOTROWSKA M., *Podstawy oceny chemicznego zanieczyszczenia gleb. Metale ciężkie, siarka i WWA*, Biblioteka Monitoringu Środowiska, PIOŚ, IUNG, Warszawa 1995.
- [7] KACPRZAK M., GROBELAK A., *Wpływ różnych dawek osadów ściekowych na proces fitostabilizacji Cd, Zn i Pb*, Inżynieria Ekologiczna, 2011, No. 25, 99–109.
- [8] KASZUBKIEWICZ J., JEZERSKI P., *Zawartość wybranych metali ciężkich w glebach na terenie powiatu Kłodzkiego*, Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu, 2009, No. 573, 29–39
- [9] OSTROWSKA A., GAWLIŃSKI S., SZCZUBIAŁKA Z., *Metody analizy i oceny właściwości gleb i roślin: katalog*, Wydawnictwo Instytutu Ochrony Środowiska, Warszawa 1991.
- [10] PETRYK A., BEDŁA D., *Ocena zawartości Pb, Zn, Cr, Fe w bulwach ziemniaka oraz w glebie na terenie gminy Trzebinia*, Inżynieria ekologiczna, 2010, No. 22, 18–24.
- [11] PIASECZNA A., *Rtęć w glebach obszarów zurbanizowanych Polski*, Przegląd Geologiczny, 2012, Vol. 60, No. 1, 46–58.
- [12] PIEKARCZYK M., KOBIERSKI M., KOTWICA K., *Zawartość miedzi i cynku w glebie lekkiej nawożonej popiołem ze słomy jęczmienia, pszenicy i rzepaku*, Soil Science Annual, 2013, Vol. 64, No. 3, 93–97.
- [13] SKAWARYŁO-BEDNARZ B., *Zawartość Pb, Cu i Zn w glebach otuliny Roztoczańskiego Parku Narodowego i terenów produkcyjnych do niej przyległych*, Acta Agrophysica, 2007, Vol. 10, No 1, 199–205.
- [14] TKACZYK P., BEDNAREK W., *Ocena odczyny gleb Lubelszczyzny*, Acta Agrophysica, 2011, Vol. 18, No 1, 173–186.
- [15] WILK M., GWOREK B., *Metale ciężkie w osadach ściekowych*, Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych, 2009, No. 39, 40–59.
- [16] WYDRO U., WOLEJKO E., BUTAREWICZ A., ŁOBODA T., *Warunki i możliwości wykorzystania komunalnych osadów ściekowych do nawożenia trawników miejskich*, [w:] Interdyscyplinarne

zagadnienia w inżynierii i ochronie środowiska. Tom 4, pod. red. T.M. Tarczewskiej i B. Kaźmierczaka, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2014.

- [17] ŻUREK G., PROKOPIUK K., *Zawartość ołowiu, kadmu i chromu w glebach rolniczych przyległych do autostrady A2*, Biuletyn Instytutu Hodowli i Aklimatyzacji Roślin, 2011, No 262, 175–181.

#### ANALYSIS OF METALLIC ELEMENTS CONTENT IN SOIL PREPARED FOR MUNICIPAL SEWAGE SLUDGE STORAGE

Main purpose of this paper was to evaluate Cr, Zn, Cd, Cu, Ni, Pb and Hg concentration in soil that will be used as sewage sludge storage from wastewater treatment plant in Stawiski. Concentration of each analyzed element was not above geochemical background, according to directive given by IUNG. Studies were carried out in period from 2011 to 2015. For significance evaluation of studied elements, the LSD Fishers test was used, which shown statistically least significance difference between Cd concentration in years 2013 and 2015, 2014 and 2015.

Iwona Kinga PISZCZATOWSKA\*

## **WPLYW STACJI ZLEWNEJ NIECZYSTOŚCI CIEKŁYCH NA SPOSÓB ZAGOSPODAROWANIA WYSUSZONYCH OSADÓW ŚCIEKOWYCH**

Stacja zlewna ma na celu przyjęcie nieczystości ciekłych pochodzących ze zbiorników bezodpływowych dowożonych wozami asenizacyjnymi. W umowach zawartych z dostawcami nieczystości ciekłych określona jest dopuszczalna miesięczna objętość oraz wielkość ładunku zanieczyszczeń. W oczyszczalni nieczystości ciekłe mieszają się ze ściekami bytowymi. Podczas ich oczyszczania, na różnych etapach powstają osady, które tworzą bazę do wyprodukowania nawozu organicznego. W przypadku przekroczeń wielkości jakościowych parametrów nieczystości osad powstający w oczyszczalni nie nadaje się do rolniczego wykorzystania.

### 1. WSTĘP

Sposób zagospodarowania wysuszonych osadów ściekowych jest uwarunkowany głównie składem jakościowym granulatu. Najlepszym sposobem jest przyrodnicze wykorzystanie osadów ściekowych, które umożliwia odzyskanie składników nagromadzonych w osadach [2]. W najbardziej optymistycznym wariantcie osad ściekowy może stać się nawozem organicznym. Niestety zbyt duża zawartość metali ciężkich uniemożliwia takie postępowanie. Osad jest wówczas traktowany jak odpad i powinien być unieszkodliwiony lub zagospodarowany adekwatnie do składu i właściwości. Stacja zlewna mimo stosunkowo niewielkiej ilości przyjmowanych nieczystości ciekłych, może mieć znaczący wpływ na skład i charakter powstających osadów. Analiza wyników badań automatycznie pobieranych próbek wielokrotnie wykazała przekroczenia wielkości parametrów nieczystości w stosunku do dopuszczalnych wartości określonych w umowach.

---

\* Politechnika Białostocka, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Katedra Systemów Inżynierii Środowiska, ul. Wiejska 45A, 15-351 Białystok, ipiszczatowska@wobi.pl.



Rys. 1. Granulat wysuszonego osadu ściekowego

## 2. STAN ISTNIEJĄCY

### 2.1. ZAUTOMATYZOWANA STACJA ZLEWNA

Stacja zlewna ma na celu umożliwienie przyjęcia nieczystości ciekłych pochodzących ze zbiorników bezodpływowych dowożonych wozami asenizacyjnymi. Z uwagi na to, iż podłączenie wszystkich nieruchomości do sieci kanalizacyjnej może być niemożliwe lub w niektórych przypadkach może powodować nadmierne koszty na mocy Ustawy z dnia 13 września 1996 r. o utrzymaniu czystości i porządku w gminach [15], gmina jako zadanie własne ma wyznaczoną budowę, utrzymanie i eksploatację stacji zlewnej. Gmina Białystok scedowała to zadanie „Wodociągom Białostockim” Sp. z o.o. Wybudowana w 2013 r. przy białostockiej oczyszczalni ścieków stacja zlewna przyjmuje głównie nieczystości z terenu gminy Białystok i Wasilków. Dodatkowo przyjmowane są nieczystości ciekłe z okolicznych gmin takich jak: Juchnowiec Kościelny, Supraśl, Choroszcz, Zabłudów, Dobrzyniewo Duże, Turośń Kościelna.





Rys. 2. Stacja zlewna przy białostockiej oczyszczalni ścieków

Stacja zlewna jest w pełni zautomatyzowana. Każdy ciąg uzbrojony jest w zasuwę nożową z napędem elektrycznym AUMA SA 7.6, przepływomierz elektromagnetyczny DN100, naczynie pomiarowe z kolektorem płuczącym oraz ręczny zawór umożliwiający opróżnienie ciągu technologicznego. Jednocześnie mogą być opróżniane trzy wozy asenizacyjne, albowiem stacja zlewna dysponuje trzema stanowiskami z węzami spustowymi wykonanymi z PVC. Każdy wąż o średnicy 110 mm i długości 1,5 m zakończony jest złączem strażackim typu STORZ 110. Stacja zlewna wyposażona jest w układ automatycznego poboru próbek nieczystości ciekłych dla trzech stanowisk. Uniwersalny system pomiarowy prowadzi on-line pomiary temperatury (w zakresie 0–100°), pH (w zakresie 0–14) i przewodności (w zakresie 0–100 mS/cm)]. Linia ssawna aparatu do poboru prób jest automatycznie płukana przed i po poborze próby tym samym medium, które jest pobierane do analizy. W przypadku przepłukiwania linii, ściek zasysany jest do miejsca w którym umieszczona jest pompa, po czym wypłukiwany do miejsca poboru, poprzez zmianę kierunku obrotów pompy. Automat przystosowany jest do pracy w zakresie temperatur od  $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $+40\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Ze względu na zastosowanie izolowanej obudowy, pobierane próby przechowywane są w ciemności, w pojemnikach wykonanych z PP, w temperaturze od  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $+4\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



Rys. 3. Aparat do poboru prób

Automatyczny aparat do poboru prób wyposażony jest w zestaw 12 butelek o pojemności 2 litrów – 2 komplety dla każdego urządzenia. Pobór prób dokonywany jest poprzez odporną na korozję wysokowydajną pompę perystaltyczną o maksymalnej wysokości podnoszenia 8,5 m. Urządzenie posiada termo rejestrator temperatury. Temperatura komory chłodzenia jest wyświetlana oraz zapisywana w czasie całego cyklu poboru prób. Pobierak posiada możliwość zaprogramowania sposobu pobierania np. w przypadku przekroczenia zadanych wartości pH, temperatury lub przewodności. Urządzenie pobierające próbki charakteryzuje się wysokiej jakości systemem chłodzącym, odporną na niekorzystne warunki atmosferyczne obudową, przesyłem danych oraz współpracą z komputerem PC. Układ pracuje we współpracy z przepływomierzem elektromagnetycznym. Istnieje możliwość zdalnego zadania poboru próbki.

## 2.2. CHARAKTER NIECZYSTOŚCI CIEKŁYCH

W chwili uruchomienia nowej stacji zlewnej, w maju 2013 roku, zawarto umowy z 19 dostawcami nieczystości ciekłych. Obecnie aktywnych jest 15 umów, 3 umowy są nieaktywne, mimo zawartych umów nie są dostarczane nieczystości ciekłe.

Tabela 1. Rodzaj przyjętych nieczystości ciekłych z podziałem na gminy w okresie styczeń-wrzesień w 2014 r.

Lp.	Gmina	Ilość nieczystości ciekłych, m <sup>3</sup>		
		bytowe	przemysłowe	odpady
1.	Białystok	38432,44	1511,84	933
2.	Choroszcz	10574,36	6009,42	
3.	Juchnowiec Kościelny	3006,47	11070,41	
4.	Orla	497,97	9303,39	
5.	Zabłudów	1027,59	4011,07	
6.	Turośń Kościelna	539,43	3801,17	
7.	Korycin	17,32	2772,91	
8.	Wasilków	2020,04	569,19	
9.	Supraśl	2261,64	63,88	
10.	Sokółka	0	1880,02	
11.	Dobrzyniewo Duże	1771,44	0	
12.	Łapy	89,49	1324,03	
13.	Krypno	82,06	67,79	
14.	Tykocin	93,66	24,58	
15.	Zawady	47,3	0	
16.	Knyszyn	47,87	0	
17.	Suraż	11,01	0	

Średnio dowożonych jest ok. 350 m<sup>3</sup>/dobę nieczystości ciekłych. Przepustowość oczyszczalni wynosi 100000 m<sup>3</sup>/dobę, a w 2014 r. średnia dobowa ilość ścieków wyniosła 61000 m<sup>3</sup>/dobę. Ilościowe zestawienie w rozbiciu na poszczególne miesiące przedstawia tabela 2.

W umowach zawartych z dostawcami nieczystości ciekłych określono dopuszczalną miesięczną objętość dowożonych nieczystości ciekłych bytowych i przemysłowych w wysokości do 5000 m<sup>3</sup>/m-c, dopuszczalną wielkość ładunku zanieczyszczeń w dowożonych nieczystościach ciekłych określając ją na podstawie dopuszczalnych stężeń zanieczyszczeń oraz objętości dowożonych nieczystości ciekłych.

Wodociąg Białostockie Sp. z o.o. prowadzi kontrolę nieczystości ciekłych poprzez pobór próbki kontrolnej w trakcie opróżniania zbiornika pojazdu asenizacyjnego w stacji zlewnej.

Tabela 2. Ilość dowożonych nieczystości ciekłych bytowych i przemysłowych w 2014 r.

miesiąc	Ilość dowożonych nieczystości ciekłych [m <sup>3</sup> ]									
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
Stacja zlewna ul. Produkcyjna 102	14520	14394	15828	13131	8295	10121	8787	7387	6191	5930

Nowa stacja zlewna daje większe możliwości nadzorowania jakości zrzucanych nieczystości ciekłych. Z uwagi na prowadzoną działalność i konieczność zagospodarowania osadów ściekowych od stycznia 2014 r. wprowadzono systematyczny pobór i badanie próbek nieczystości. Jakość nieczystości ciekłych przyjmowanych na stację zlewną w okresie styczeń–wrzesień 2014 r. przedstawia tabela 3.

Tabela 3. Jakość nieczystości ciekłych przyjmowanych na stację zlewną w 2014 r.

Wskaźniki	Jednostka	Dopuszczalne wartości wskaźników		Wyniki badań nieczystości (styczeń–wrzesień 2014)	
		do 30.06.2014	od 1.07.2014	średnie	zakres (min-max)
BZT <sub>5</sub>	mg/l	1000	7000	3982	660–15400
CHZT	mg/l	5700	12000	7941	118–175400
Azot amonowy	mg/l	200	300	266	10,4–6800
Chlorki	mg/l	1200	2000	547	41,1–37100
Zawiesina	mg/l	1500	4000	3477	90–108808
Fosfor og.	mg/l	12	70	81,8	0,6–1033
EE (tłuszcze)	mg/l	260	500	3691	72–38286

Analiza wyników badań pobranych próbek wskazuje na wielokrotne przekroczenia wielkości parametrów nieczystości w stosunku do wartości dopuszczalnych określonych w umowach. W stwierdzonych przypadkach przekroczeń warunków umowy naliczane są opłaty dodatkowe za jakość nieczystości.

Od 1 lipca 2014, po zwiększeniu dopuszczalnych wartości parametrów jakości nieczystości i zmianie ceny, odnotowano mniejszą ilość przekroczeń w nieczystościach bytowych i przemysłowych. Najwięcej przekroczeń, a w związku z tym i opłat dodatkowych zaobserwowano w nieczystościach ciekłych przemysłowych przywożonych z poza gminy Białystok i Wasilków, głównie z przedsiębiorstw przetwórstwa mięsnego i drobiarskiego.

Ze stacji zlewnej nieczystości ciekłe odprowadzane są do oczyszczalni, gdzie mieszają się ze ściekami bytowymi doprowadzanymi systemem kanalizacji zbiorczej.

### 2.3. PRZERÓBKA OSADÓW ŚCIEKOWYCH

Ścieki trafiające na oczyszczalnię poddawane są wielu procesom technologicznym opartym głównie na mechaniczno-biologicznych metodach oczyszczania. W trakcie oczyszczania ścieków na różnych etapach powstają osady, które tworzą bazę do wyprodukowania nawozu organicznego.

Na etapie oczyszczania mechanicznego w osadnikach wstępnych oddzielana jest zawiesina łatwo opadająca tzw. osad surowy-wstępny. Odprowadzany jest on do zagęszczaczy grawitacyjnych radialnych. Kolejnym miejscem powstawania osadu-osadu czynnego nadmiernego są komory osadu czynnego, gdzie ścieki poddawane są działaniu mikroorganizmów oczyszczających ścieki. W trakcie samego procesu następuje przyrost biomasy osadu i właśnie ten nadmiar musi być wyprowadzony z układu. Jest to tzw. osad nadmierny, który razem z osadami pochodzącymi z innych urządzeń oczyszczalni trafia do przeróbki osadów.

Osad nadmierny kierowany jest do stacji mechanicznego zagęszczania. Zagęszczone osady surowe wymieszane z zagęszczonymi osadami czynnymi nadmiernymi wypompowywane są w sposób ciągły do zamkniętych komór fermentacyjnych. Proces fermentacji metanowej prowadzony jest w temperaturze 35–37 °C przez około 40 dni. Zawartość komór jest przez cały czas mieszana i ogrzewana. Współczynnik wymieszania wynosi ok. 10 wymian objętości komory w ciągu doby. Osady przefermentowane doprowadzane są do stacji mechanicznego odwadniania osadów wyposażonej w prasy taśmowe. Po odwodnieniu do ok. 20% s.m. osady kierowane są do suszarni osadów kontaktu pośredniego. Osad suszony jest na tacach grzejnych o temperaturze ok. 205–270 °C. Temperatura granulek po suszeniu wynosi ok. 100 °C. Osad wysuszony odprowadzany jest do silosu magazynowego, a następnie do boksów magazynowych.

### 2.4. PRODUKCJA NOWOZU Z OSADÓW

Wysuszony osad ściekowy powstający w białostockiej oczyszczalni ścieków, aby stać się nawozem, musiał spełnić wyspecyfikowane wymagania jakościowe. Zarówno zawartość składników organicznych w nawozie oraz jego parametry chemiczne, fizyczne i fizykochemiczne musiały być zgodnie z tymi, które są określone w Ustawie z dnia 10 lipca 2007 r. o nawozach i nawożeniu [14], w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 13 lipca 2010 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych [12] oraz w Rozporządzeniu Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 18 czerwca 2008 r. w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu [11]. W rozporządzeniu tym wymienione są wartości jakie muszą być zachowane przy stosowaniu komunalnych osadów ściekowych w rolnictwie, rozumianym jako uprawa wszystkich płodów rolnych wprowadzanych do obrotu handlowego, włączając w to uprawy przeznaczone do produkcji pasz. Zestawienie wyżej wymienionych wymagań

w porównaniu do wyników badań uzyskanych z próbki osadu pobranej w suszarni osadów białostockiej oczyszczalni ścieków przedstawiono w tabeli 4.

W Instytucie Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa Państwowego Instytutu Badawczego w Puławach przeprowadzona została ocena przydatności rolniczej nawozu organicznego produkowanego w białostockiej oczyszczalni [5]. Badania przeprowadzone zostały w hali wegetacyjnej Instytutu Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa w doświadczeniu wazonowym z użyciem wazonów Mitscherlicha. Jako rośliny testowe zastosowano kukurydzę odmiany Bosman oraz trawę – życię wielokwiatową odmiany Lotos. Jako istotę badania potraktowano obserwację plonowania roślin, a następnie właściwości agrochemiczne gleby. W tym samym czasie w Instytucie Ogrodnictwa, oddziale Roślin Ozdobnych w Skierniewicach przeprowadzona została ocena przydatności nawozu organicznego produkowanego z osadów ściekowych do uprawy krzewów liściastych w gruncie [4]. Doświadczenie założono na polu eksperymentalnym, badania przeprowadzono na krzewach w drugim roku uprawy. Jako rośliny testowe zastosowano trzy gatunki krzewów o różnych wymaganiach nawozowych: hortensję ogrodową *Hydrangea macrophylla* „White Wale”, różę wielkokwiatową *Rosa* „Folklor” oraz tawułę japońską *Spiraea japonica* „Goldmound”.

Przeprowadzone doświadczenia wykazały, iż produkowany w białostockiej oczyszczalni ścieków granulatu stanowi źródło przyswajalnego dla roślin azotu i fosforu. Jego stosowanie wpływa korzystnie na wzrost i plonowanie roślin oraz ich odżywianie azotem i fosforem. Poza tym wzbogaca glebę w przyswajalny fosfor [7]. Zastosowany w odpowiednich dawkach granulatu stymuluje wzrost i poprawia jakość roślin [8]. Również opinie wydane przez upoważnione organa potwierdziły, że nawóz produkowany z osadu ściekowego, stosowany zgodnie z zaleceniami producenta, nie stwarza zagrożenia dla środowiska [9], jest bezpieczny dla zwierząt [10] oraz nie ma szkodliwego wpływu na zdrowie ludzi [6].

## 2.5. INNE SPOSOBY ZAGOSPODAROWANIA WYSUSZONEGO OSADU

Produkowany w białostockiej oczyszczalni ścieków nawóz organiczny jest wspólnym przykładem przyrodniczego wykorzystania osadów ściekowych. Niestety w przypadku przekroczeń parametrów jakościowych osadów powstających w oczyszczalni nie nadaje się do rolniczego wykorzystania [3].

Taka sytuacja miała miejsce na przełomie roku 2013/2014, kiedy to po przywiezieniu nieczystości ciekłych z terenu gminy sąsiadującej z gminą Białystok, po zadeklarowaniu nieczystości bytowych zostały zrzuczone nieczystości z garbarni, które nie powinny trafić do oczyszczalni i powinny być traktowane jak odpad.

Wyniki badań granulatu, w szczególności metali ciężkich, są głównym czynnikiem warunkującym jego dalsze zastosowanie.

Tabela 4. Zestawienie wyników badań uzyskanych z przykładowej próby z wartościami dopuszczalnymi

Lp.	Parametr	Jednostka	Dopuszczalne wartości przy stosowaniu osadów w rolnictwie	Dopuszczalne wartości zanieczyszczeń w nawozach	Wyniki w badanej próbce	
1.	odeczyn	pH	n.n.	n.n.	7,6	
2.	zwartość suchej masy	% s. m.	n.n.	n.n.	88,5	
3.	zawartość substancji organicznej	% s. m.	n.n.	nie mniej niż 30	58,7	
4.	azot ogólny	% s. m.	n.n.	nie mniej niż 0,3	4,53	
5.	azot amonowy	% s. m.	n.n.	n.n.	0,28	
6.	fosfor ogólny	% s. m.	n.n.	nie mniej niż 0,2	3,39	
7.	wapń	% s. m.	n.n.	n.n.	4,32	
8.	magnez	% s. m.	n.n.	n.n.	0,66	
9.	metale ciężkie	kadm	mg/ kg s. m.	20	5	1,22
10.		miedź	mg/ kg s. m.	1000	n.n.	216
11.		nikiel	mg/ kg s. m.	300	60	29,2
12.		ołów	mg/ kg s. m.	750	140	21,8
13.		cynk	mg/ kg s. m.	2500	n.n.	1177
14.		ręć	mg/ kg s. m.	16	2	0,94
15.		chrom	mg/ kg s. m.	500	100	79,5
16.	bakterie z rodzaju Salmonella	obecność w 100 g osadu	nie wyizolowano	nie wyizolowano	nie wyizolowano	
17.	liczba żywych jaj pasożytów jelitowych	szt./ kg s. m.	0	0	0	

n. n. – nie normuje się

Jeżeli z uwagi na przekroczenia jak w tym przypadku chromu wyprodukowany osad nie może być zastosowany jako nawóz organiczny wariantowo może być potraktowany jako odpad palny o kodzie odpadu 19 02 10 lub komunalny osad ściekowy o kodzie 19 08 05 [13].

Odpad palny o kodzie odpadu 19 02 10 może być na przykład współspalany w cementowniach [1]. Wykorzystanie właściwości paliwowych suszu osadowego jest bardzo dobrze rozwijającym się kierunkiem zagospodarowania osadów. Należałoby po-

szukiwać rozwiązań zagospodarowania suszonych osadów np. we współpracy z profesjonalnymi producentami paliw z odpadów.

Tabela 5. Zestawienie badań wysuszonych osadów ściekowych

		VII-VIII 2013	IX-X 2013	XI-XII 2013	I-II 2014	III-IV 2014	V-VI 2014	VII-VIII 2014	IX-X 2014
odczyn	pH	8,5	7,8	8,3	8,5	8,3	8	8,2	8,1
sucha masa	%	20,2	85,3	86,2	77,5	19,8	84,3	81,7	80
substancje org.	% s. m.	55,5	55,8	56,7	59,2	57,5	59	56,9	57
azot ogólny	% s. m.	4,26	4,09	4,06	4,88	5,27	4,62	4,63	4,46
azot amonowy	% s. m.	0,78	0,3	0,47	0,38	0,83	0,25	0,18	0,34
fosfor org.	% s. m.	3,01	3,66	3,51	2,54	3,2	2,97	3,26	3,15
magnez	% s. m.	0,65	0,72	0,7	0,53	0,55	0,66	0,57	0,71
wapń	% s. m.	4,92	6,49	5,25	4,55	4,03	5,11	3,79	4,52
cynk	mg/kg s. m.	1194	1384	1545	1414	1034	744	1045	1325
nikiel	mg/kg s. m.	33,5	38,7	22,5	51,6	32,4	60,8	30,1	22,2
miedź	mg/kg s. m.	204	225	229	208	201	252	198	246
kadm	mg/kg s. m.	1,28	1,31	1,47	1,31	< 1,25	< 1,25	< 1,25	< 1,25
ołów	mg/kg s. m.	27,5	28,8	30	24,9	22,1	21,4	26	23,9
chrom w osadzie	mg/kg s. m.	71,6	<b>160</b>	<b>307</b>	<b>266</b>	<b>137</b>	93	76,6	75,7
rtęć	mg/kg s. m.	0,82	0,87	0,85	0,89	< 0,80	< 0,80	0,95	0,82
salmonella	obecność	tak	nie	nie	nie	tak	nie	nie	nie
suma żywych jaj pasażerów	szt./kg s. m.	198	0	0	0	253	0	0	0

Jeżeli zaistnieją instrumenty prawne i finansowe związane z kwalifikacją suszu do odnawialnych źródeł energii, to w przyszłości otworzy się rynek energetyczny na osad. Niezagospodarowany osad – przygotowany do odbioru – zgodnie z przepisami prawa można magazynować przez okres do 3 lat.



W przypadku komunalnych osadów ściekowych, odpadzie o kodzie 19 08 05, istotne jest ich właściwe zagospodarowanie zgodne z przepisami ustawy o odpadach [16]. Jakość takiego osadu kwalifikuje go do odzysku: w rolnictwie, rozumianym jako uprawa wszystkich płodów rolnych wprowadzanych do obrotu handlowego, włączając w to uprawy przeznaczane do produkcji pasz, do uprawy roślin przeznaczonych do produkcji kompostu, do uprawy roślin nieprzeznaczonych do spożycia i do produkcji pasz, do rekultywacji terenów, w tym gruntów na cele rolne, przy dostosowaniu gruntów do określonych potrzeb wynikających z planów gospodarki odpadami, planów zagospodarowania przestrzennego lub decyzji o warunkach zabudowy i zagospodarowania terenu. Komunalne osady ściekowe mogą być stosowane do wyżej wymienionych celów, jeżeli nie wyizolowano bakterii z rodzaju *Salmonella* oraz łączna liczba żywych jaj pasożytów jelitowych *Ascaris sp.*, *Trichuris sp.*, *Toxocara sp.* w 1 kg suchej masy nie przekracza „0” – do celów rolniczych, lub „300” – do pozostałych celów. Na wytwórcy osadów, czyli w tym przypadku „Wodociągach Białostockich” Sp. z o.o. spoczywa odpowiedzialność za ich prawidłowe stosowanie i tylko przez wytwórcę mogą być przekazane władającemu powierzchnią ziemi, na której będą zastosowane. Producent granulatu jest zobowiązany nie tylko do wykonania badań osadu, ale też i gleby oraz ustalenia dawek w jakich może być stosowany. Całą dokumentację przekazuję właścicielowi działki, a ten musi ją przechowywać przez okres 5 lat od dnia zastosowania komunalnych osadów ściekowych. Co najmniej 7 dni przed przekazaniem wysuszonych osadów producent musi powiadomić wojewódzkiego inspektora ochrony środowiska o zamiarze przekazania osadów władającemu powierzchnią ziemi.

### 3. PODSUMOWANIE

Suszenie wysokotemperaturowe osadów nie zmienia ich składu chemicznego, umożliwia natomiast wyeliminowanie żywych jaj pasożytów jelitowych oraz bakterii chorobotwórczych, pozwala na redukcję objętości i masy. Ułatwia magazynowanie i transport. Wpływa także na kaloryczność w wyniku obniżenia zawartości wody. Wyniki badań granulatu, w szczególności metali ciężkich, są głównym czynnikiem warunkującym jego dalsze zastosowanie. Jeżeli z uwagi na przekroczenia zawartości metali ciężkich wyprodukowany osad nie może być zastosowany jako nawóz organiczny wariantowo może być potraktowany jako odpad palny o kodzie odpadu 19 02 10 lub komunalny osad ściekowy o kodzie 19 08 05. Dlatego też niezwykle istotna jest jakość i skład chemiczny nieczystości ciekłych dowożonych wozami asenizacyjnymi. Jeden zabroniony zrzut nieczystości może przesądzić o późniejszym zagospodarowaniu osadów, uniemożliwić rolnicze jego wykorzystanie.

## LITERATURA

- [1] BIEŃ J.B., *Osady ściekowe teoria i praktyka*, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2007.
- [2] BIEŃ J., NECZAJ E., WORWAĞ M., GROSSER A., NOWAK D. MILCZAREK M., JANIK M., *Kierunki zagospodarowania osadów w Polsce po roku 2013*, Inżynieria i Ochrona Środowiska, 2011, Vol. 14, No. 4, 375–384.
- [3] BIEŃ J.B., *Przekształcanie osadów ściekowych w procesach termicznych*, Wydawnictwo Seidel Przywecki, Warszawa 2009.
- [4] *Ocena przydatności nawozu BIOBAL do uprawy krzewów liściastych w gruncie*, Instytut Ogrodnictwa, Pracownia Szkółkarstwa Roślin Ozdobnych, Skierniewice 2011.
- [5] *Ocena przydatności rolniczej nawozu organicznego BIOBAL*, Instytut Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa Państwowy Instytut Badawczy, Puławy 2011.
- [6] *Opinia Instytutu Medycyny Wsi w Lublinie, Zakład Bezpieczeństwa Wody i Gleby Instytut Medycyny Wsi, Lublin 2012.*
- [7] *Opinia IUNG-PIB w Puławach o przydatności nawozu BIOBAL do stosowania rolnictwie i do rekultywacji gleb*, Instytut Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa Państwowy Instytut Badawczy Zakład Żywienia Roślin i Nawożenia, Puławy 2011.
- [8] *Opinia IUNG-PIB w Puławach o spełnieniu wymagań jakościowych oraz wymagań w zakresie dopuszczalnych zawartości zanieczyszczeń przez nawóz organiczny BIOBAL*, Instytut Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa Państwowy Instytut Badawczy Zakład Żywienia Roślin i Nawożenia, Puławy 2011.
- [9] *Opinia o nawozie BIOBAL*, Instytut Ochrony Środowiska – Państwowy Instytut Badawczy, Warszawa 2012.
- [10] *Opinia Państwowego Instytutu Weterynaryjnego – Państwowego Instytutu Badawczego dotycząca oddziaływania nawozu organicznego o nazwie „BIOBAL” na zdrowie zwierząt, po prawidłowym jego zastosowaniu*, Państwowy Instytut Weterynaryjny – Państwowy Instytut Badawczy, Puławy 2011.
- [11] ROZPORZĄDZENIU MINISTRA ROLNICTWA I ROZWOJU WSI z dnia 18 czerwca 2008 r. w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu (Dz.U. 2008.119 poz. 765).
- [12] ROZPORZĄDZENIE MINISTRA ŚRODOWISKA z dnia 13 lipca 2010 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych (Dz.U. 2010.137 poz. 924).
- [13] ROZPORZĄDZENIE MINISTRA ŚRODOWISKA z dnia 9 grudnia 2014 r. w sprawie katalogu odpadów (Dz.U.2014.1923).
- [14] USTAWA z dnia 10 lipca 2007 r. o nawozach i nawożeniu (Dz.U.2007.147 poz.1033).
- [15] USTAWY z dnia 13 września 1996 r. o utrzymaniu czystości i porządku w gminach (Dz.U.1996.132 poz. 622).
- [16] USTAWA z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach (Dz.U.2013.21).

## SEWAGE COLLECTION STATION'S IMPACT ON THE SEWAGE SLUDGE UTILIZATION

The main objective of the sewage collection station is receiving liquid waste from septic tanks which are conveyed by liquid manure tanks. The agreements with the suppliers of liquid waste determine permissible maximum monthly loading capacity of the sewage. Domestic wastewater and sewage mix in the sewage treatment plant. At the different stage of sewage treatment process various types of sludge are produced. Then is formed the base for the organic fertilizers production. The sludge formed in the sewage treatment plant is not suitable for agricultural use when the quality standards of sewage are exceeded.

Agnieszka PLACEK, Małgorzata KACPRZAK, Anna NAPORA\*

## **ZMIANA MOBILNOŚCI CYNKU I OŁOWIU NA SKUTEK WPROWADZENIA DODATKÓW MINERALNO- -ORGANICZNYCH DO ŚRODOWISKA GLEBOWEGO**

Mobilność metali ciężkich w glebie dotyczy przede wszystkim form przyswajalnych i biodostępnych dla organizmów roślinnych, które z łatwością przenikają do roztworu glebowego. Możliwość rozprzestrzeniania się tego typu substancji zanieczyszczających w środowisku glebowym oraz zagrożenie ich infiltrowania do roztworu glebowego i wód podziemnych ma szczególne znaczenie w zabieganiu biomagnifikacji metali ciężkich w ekosystemie. O mobilności metali ciężkich w glebie decydują formy ich występowania oraz mechanizmy ich wiązania z organicznymi i nieorganicznymi składnikami gleb. W celu ograniczenia ruchliwości pierwiastków metalicznych i ich stabilizacji w podłożu glebowym wprowadza się do gruntu substancje o charakterze organicznym i mineralnym. Niniejsza praca skupia się na wpływie doglebowych dodatków mineralno-organicznych na mobilność wybranych metali ciężkich w formie przyswajalnej.

### **1. WPROWADZENIE**

#### **1.1. MOBILNOŚĆ METALI CIĘŻKICH W ŚRODOWISKU GLEBOWYM**

Pod pojęciem metali ciężkich rozumie się pierwiastki chemiczne o ciężarze właściwym wyższym niż wartość  $4,5 \text{ g/cm}^3$  i masie atomowej mieszczącej się w zakresie 63,54–200,59 u. W reakcjach chemicznych metale ciężkie wykazują tendencję do oddawania elektronów i posiadają właściwości redukujące. Najczęściej pojęcie pierwiastków metalicznych używa się w odniesieniu do: Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Se, Cd, Pb oraz Hg [1, 4, 7, 13].

---

\* Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii Środowiska i Biotechnologii, ul. J.H. Dąbrowskiego 73, 42-201 Częstochowa, agnieszka.placek@o2.pl.

Metale ciężkie są uznawane za naturalny składnik litosfery oraz biosfery. Jednakże znaczny wzrost zawartości tych pierwiastków w poszczególnych elementach środowiska, przekraczający naturalne stężenie w przyrodzie i będący skutkiem rozwoju współczesnych technologii oraz przemysłu, sprawia, że są traktowane jako zanieczyszczenia oraz zagrożenie ekologiczne [10–12, 16, 18].

Na skażenie szkodliwymi pierwiastkami metalicznymi są przede wszystkim narażone tereny położone w bezpośrednim pobliżu obiektów przemysłowych i szlaków komunikacyjnych o wzmożonym ruchu samochodowym. Metale ciężkie powodują degradację czynnej powierzchni ziemi oraz stanowią duże zagrożenie w łańcuchu pokarmowym roślin, zwierząt oraz ludzi [16, 32, 36].

Mobilność metali ciężkich w glebie dotyczy przede wszystkim form przyswajalnych i biodostępnych dla organizmów roślinnych, które z łatwością przenikają do roztworu glebowego. Możliwość rozprzestrzeniania się tego typu substancji zanieczyszczających w środowisku glebowym oraz zagrożenie ich infiltrowania do roztworu glebowego i wód podziemnych ma szczególne znaczenie w zabieganiu wnikania metali ciężkich do łańcucha pokarmowego [2, 8–10, 12].

O mobilności metali ciężkich w środowisku glebowym decydują formy ich występowania oraz mechanizmy ich wiązania z organicznymi i nieorganicznymi składnikami gleb. Bardzo ważne są także warunki panujące w glebie, zwłaszcza właściwości fizyczne oraz chemiczne, które w istotny sposób wpływają na mobilność pierwiastków śladowych oraz ich przyswajalność przez rośliny. Sposób wiązania metali ciężkich, a tym samym ich biodostępność, zależy od wielu właściwości gleby, do których zaliczyć można m.in.: zawartość materii organicznej, odczyn, pojemność sorpcyjną, formę występowania kationów, koncentrację makro- i mikroelementów, potencjał oksydacyjno-redukcyjny i działalność mikroorganizmów. Wszystkie te czynniki decydują jednocześnie o ilości pierwiastków metalicznych podlegających kumulacji w materiale biologicznym oraz procesowi sorpcji, kompleksowania, bądź ulegających unieruchomieniu w cząstkach gleby [1, 3, 8, 13, 33, 34].

## 1.2. IMMOBILIZACJA METALI CIĘŻKICH W GLEBIE

Unieruchamianie pierwiastków metalicznych w gruncie ma zatem za zadanie zniwelowanie zagrożenia dla stanu środowiska oraz zdrowia i życia ludzi poprzez zapobieganie biomagnifikacji metali ciężkich w ekosystemie. Dzięki immobilizacji zanieczyszczeń w glebie możliwe jest przywrócenie wartości estetycznych oraz użytkowych terenów zdegradowanych, zgodnie z obecnym lub planowanym przeznaczeniem i zagospodarowaniem określonego obszaru. Proces ten można łączyć z innymi technikami rekultywacji skażonych regionach tj. fitoremediacja [2, 15, 17, 35].

W celu ograniczenia mobilności metali ciężkich i ich stabilizacji w środowisku glebowym wprowadza się do gruntu substancje o charakterze organicznym i mineralnym, np. komposty z odpadów komunalnych, osady ściekowe, torf, ziemia okrzemkowa, związki fosforu i wapnia (nawozy), wapno, popioły ze spalania węgla, pyły

z przemysłu cementowego, muły węglowe, a także nawozy organiczno-mineralne na bazie węgla brunatnego [3, 6, 9, 19–21, 30, 31, 35].

Zmiana mobilności ksenobiotyków (cynku i ołowiu) w podłożu glebowym na skutek aplikacji substancji o charakterze organicznym i nieorganicznym jest przedmiotem rozważań niniejszej pracy.

## 2. MATERIAŁY I METODY

### 2.1. ZASTOSOWANE MATERIAŁY

W przeprowadzonym doświadczeniu wykorzystano materiały glebowe pochodzące z dwóch, różnych terenów zdegradowanych. Pierwszy z nich został pobrany z pierwszej strefy wpływu Huty Cynku “Miasteczko Śląskie” S.A. Przedsiębiorstwo to specjalizuje się w produkcji cynku i jego stopów, kadmu, ołowiu oraz kwasu siarkowego. Teren ten jest zmieniony antropogenicznie i zdegradowany na skutek działalności przemysłowej huty. Gleby występujące na tym obszarze to bielice o kwaśnym lub lekko kwaśnym odczynie. Materiał glebowy pochodzący z terenu Miasteczka Śląskiego charakteryzuje się wysoką koncentracją metali ciężkich, w szczególności cynku, kadmu i ołowiu oraz wykazuje niską wartość pH i niewielką pojemność sorpcyjną. Jest to gleba uboga w pierwiastki biogenne oraz substancje organiczne. Ponadto jest to typ gleby piaszczystej o niskiej wilgotności (tabela 1).

Drugim terenem zdegradowanym jest obszar Kopalni Węgla Brunatnego Bełchatów. Pobrany, na potrzeby doświadczenia, materiał glebowy pochodził ze zwałowiska zewnętrznego Pola Szczerców, skupiający urobek piaskowo-ilasty z różnych poziomów wydobywczych. Gleba z terenu kopalni węgla brunatnego w Bełchatowie należy do typu gleb bielicowych oraz brunatnych, których żyzność została obniżona w skutek działalności antropogenicznej, co kwalifikuje ją do gleb jałowych. W wyniku działalności górniczej materiał glebowy nie posiada prawidłowego profilu glebowego. Ponadto cechuje się wysoką wartością pH oraz niską wilgotnością. Zawiera niewielką koncentrację pierwiastków biogennych oraz materii organicznej. Wykazuje również znacznie niższe stężenie metali ciężkich niż w przypadku gleby z terenu Miasteczka Śląskiego (tabela 1).

W eksperymencie wazonowym zastosowano również trzy typy dodatków glebowych mających za zadanie ograniczenie mobilności przyswajalnych metali ciężkich w środowisku glebowym: sorbent mineralny, muły węglowe pochodzące z kopalni węgla kamiennego oraz sorbent o charakterze organicznym.

Tabela 1. Charakterystyka materiałów glebowych

Parametr	Materiał glebowy z terenu zdegradowanego w Miasteczku Śląskim	Materiał glebowy z terenu pokopalnianego w Bełchatowie
Odczyn (pH w H <sub>2</sub> O)	5,49 ± 0,02	8,11 ± 0,04
Odczyn (pH w 1 M KCl)	5,02 ± 0,02	7,90 ± 0,03
CEC [cmol(+)/ kg s.m.]	3,18 ± 0,12	23,93 ± 0,21
C ogólny [g/kg s.m.]	12,91 ± 0,02	4,05 ± 0,05
N Kjeldhala [mg/kg s.m.]	577,50 ± 18,12	108,50 ± 123,71
P ogólny [mg/kg s.m.]	176,55 ± 1,34	132,16 ± 1,11
Zn [mg/kg s.m.]	1751,60 ± 57,49	15,22 ± 0,12
Cd [mg/kg s.m.]	28,78 ± 1,23	0,38 ± 0,01
Pb [mg/kg s.m.]	1696,20 ± 87,13	4,84 ± 0,08

## 2.2. PRZEBIEG DOŚWIADCZENIA

Przeprowadzone doświadczenie miało charakter wazonowy i było prowadzone w warunkach inkubatora laboratoryjnego. Dwa typy materiałów glebowych wraz z dodatkami mineralno-organicznymi, w odpowiednich dawkach, zostały umieszczone w szklanych wazonach i nawodnione, a następnie inkubowane przez okres 4 tygodni w temperaturze około 20–25°C. Badania wykonano z użyciem dwóch rodzajów gleb (próby kontrolne) oraz gleb z domieszką trzech dodatków w różnych kombinacjach (tabela 2). Dodatki doglebowe zostały zaaplikowane w dawkach 0,25–4% (% wagowe).

Tabela 2. Typ mieszanek glebowych wykorzystanych w doświadczeniu wazonowym

Typ dodatków mineralno-organiczných	Materiał glebowy z terenu zdegradowanego w Miasteczku Śląskim					Materiał glebowy z terenu pokopalnianego w Bełchatowie				
	0,25%	0,5%	1%	2%	4%	0,25%	0,5%	1%	2%	4%
sorbent mineralny	0,25%	0,5%	1%	2%	4%	0,25%	0,5%	1%	2%	4%
muły węglowe	0,25%	0,5%	1%	2%	4%	0,25%	0,5%	1%	2%	4%
Sorbent organiczny	0,25%	0,5%	1%	2%	4%	0,25%	0,5%	1%	2%	4%

## 2.3. ZASTOSOWANE PROCEDURY BADAWCZE

Pobrane materiały glebowe z terenów zdegradowanych, po uprzednim przesianiu, zostały poddane procesowi suszenia w temperaturze 105°C. W celu charakterystyki wykorzystanych w doświadczeniu gleb, wykonano analizy fizyczno-chemiczne prób glebowych, takie jak:

- pH w H<sub>2</sub>O i 1M KCl oznaczono metodą potencjometryczną, według normy PN-ISO 10390:1997 [22],

- skład granulometryczny gleby określono z wykorzystaniem metody sitowej, zgodnie z polskimi normami PN-ISO 11277: 2005 i PN-R-04032:1998 [25, 28]. Przy podziale na frakcje oraz grupy granulometryczne zastosowano Polską Normę PN-R-04033:1998 [29].
- zawartość węgla ogólnego określono po suchym spalaniu, zgodnie z Polską Normą PN-ISO 10694:2002 [23],
- zawartość azotu ogólnego (Kjeldahla) oznaczono zgodnie z Polską Normą PN-ISO 11261:2002 [26],
- zawartość fosforu ogólnego oznaczono, po zmineralizowaniu w analitycznie czystym kwasie azotowym, metodą spektrofotometryczną zgodnie z Polską Normą PN-EN ISO 6878:2006 [27].
- kwasowość hydrolityczną oznaczono zmodyfikowaną metodą Kappena [14],
- sumę kationów zasadowych oznaczono metodą Kappena [14],
- zawartość metali ciężkich, po mineralizacji w analitycznie czystym kwasie azotowym przy zastosowaniu mineralizatora mikrofalowego Berghof, oznaczono zgodnie z Polską Normą PN-ISO 11047:2001 na spektrofotometrze plazmowym ICP- OES IRIS Interpid II XSP ThermoICP [24].

W celu określenia zmiany mobilności pierwiastków metalicznych, w badanych glebach zdegradowanych określono rozpuszczalne formy metali ciężkich (fitoprzysswalnych) metodą bazującą na ekstrakcji metali z gleby 0,01M roztworem chlorku wapnia (iloraz masy gleby do objętości roztworu wynosił 1:10) [14]. Następnie zawartość wyekstrahowanych metali ciężkich oszacowano na spektrofotometrze plazmowym ICP- OES IRIS Interpid II XSP ThermoICP.

#### 2.4. ANALIZA STATYSTYCZNA

Analizę statystyczną otrzymanych w doświadczeniu danych wykonano w programie Statistica 10.0 oraz Excel 2007. Pozyskane dane zostały zanalizowane z wykorzystaniem jednoczynnikowej analizy wariancji (ANOVA) lub testu Tukey'a. Wyznaczono również współczynnik korelacji Pearsona.

### 3. WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA WYNIKÓW

#### 3.1. ZMIANY ZAWARTOŚCI METALI CIĘŻKICH W MATERIAŁACH GLEBOWYCH PO WPROWADZENIU SORBENTU ORGANICZNEGO

W przeprowadzonym doświadczeniu wazonowym badano zmianę mobilności metali ciężkich, w formie przyswajalnej, następującą na skutek wprowadzenia do gleby substancji mineralnych (sorbent mineralny) oraz organicznych (muły węglowe, sor-



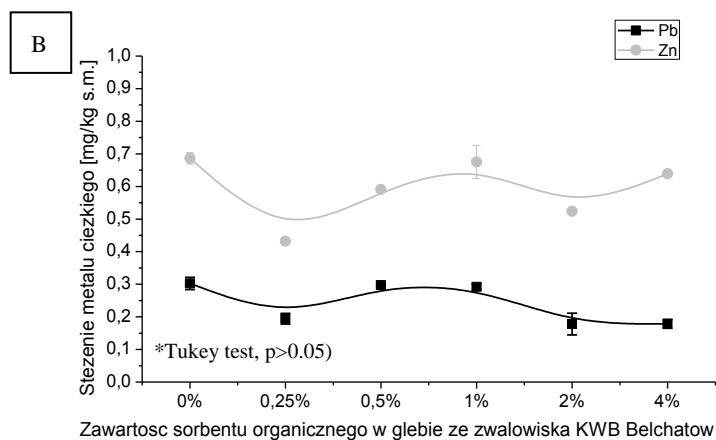
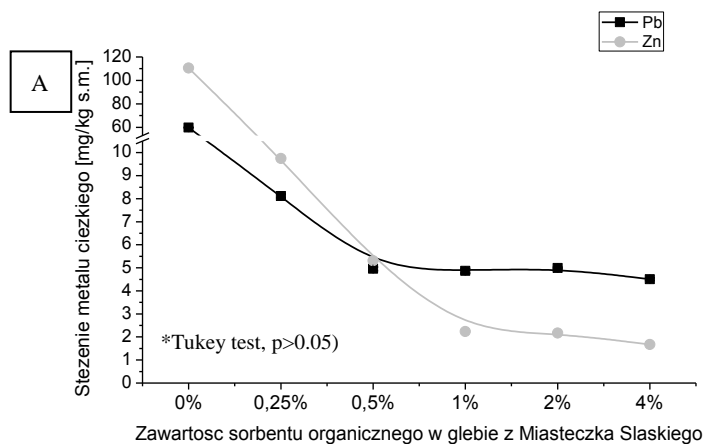
bent organiczny). Ruchliwość wybranych pierwiastków metalicznych była analizowana w dwóch typach gleb zdegradowanych, cechujących się skrajnie różną ich zawartością (rys.1–rys.3). W materiałach glebowych, pochodzących z obydwu terenów zmienionych antropogenicznie, śledzono zmianę zawartości mobilnych metali ciężkich (na przykładzie Zn) oraz mało ruchliwych pierwiastków (na przykładzie Pb).

Stopień mobilności cynku i ołowiu w formie przyswajalnej został określony na podstawie zmiany ich koncentracji w środowisku glebowym. Przyjęto, iż pierwiastki metaliczne cechujące się dużym powinowactwem do przenikania do roztworu glebowego (metale mobilne), występują w dużej koncentracji (w formie fitoprzyswajalnej) w ekstrakcie glebowym na bazie 0,01M roztworu chlorku wapnia. Jednocześnie uznano, że metale ciężkie o niewielkiej skłonności do przemieszczania się w gruncie (pierwiastki słabo mobilne) są obecne w niskim stężeniu we wspomnianym ekstrakcie glebowym. Mobilność metali ciężkich w glebie związana jest z formą w jakiej pierwiastki te występują. Wynika to z faktu, że formy przyswajalne i biodostępne dla organizmów roślinnych, posiadają zwiększone powinowactwo do wiązania się z rozpuszczalną frakcją roztworu glebowego.

Wprowadzenie do materiałów glebowych, pobranych z dwóch terenów zdegradowanych działalnością człowieka, sorbentu organicznego w znaczący sposób wpływa na mobilność przyswajalnych form metali ciężkich (rys.1). Szczególnie widoczne zjawisko unieruchomienia pierwiastków metalicznych w formie przyswajalnej, w odniesieniu do próby kontrolnej (0%), można zaobserwować przy ich dużym stężeniu, czyli w przypadku gleby pobranej z obszaru huty cynku (rys. 1A). Procesowi immobilizacji uległy zarówno mobilne pierwiastki (Zn), jak i metale mało ruchliwe (Pb). Podobną sytuację odnotowano w przypadku gleby mniej skażonej metalami ciężkimi, pochodzącej z rejonu pokopalnianego (rys. 1 B).

Dodatek doglebowy w postaci sorbentu organicznego (w dawce 1–2%) można uznać za substancję skutecznie ograniczającą mobilność metali ciężkich w środowisku glebowym, uniemożliwiając w ten sposób ich infiltrację do głębszych warstw profilu glebowego i wód podziemnych. Ponadto zastosowanie tego typu dodatków niweluje ryzyko pobrania pierwiastków metalicznych przez organizmy roślinne oraz ich kumulacji w kolejnych ogniwach łańcucha troficznego. Immobilizujące działanie sorbentu organicznego, w stosunku do biodostępnych form metali ciężkich, związane jest z dużą zawartością węgla organicznego, węglanów wapnia i podwyższeniem pH gleb zdegradowanych.

Zjawisko ograniczenia mobilności przyswajalnych form metali ciężkich, po wprowadzeniu do gleby substancji organicznych, zostało odnotowane również przez innych autorów [5, 9, 19–21, 31, 32].



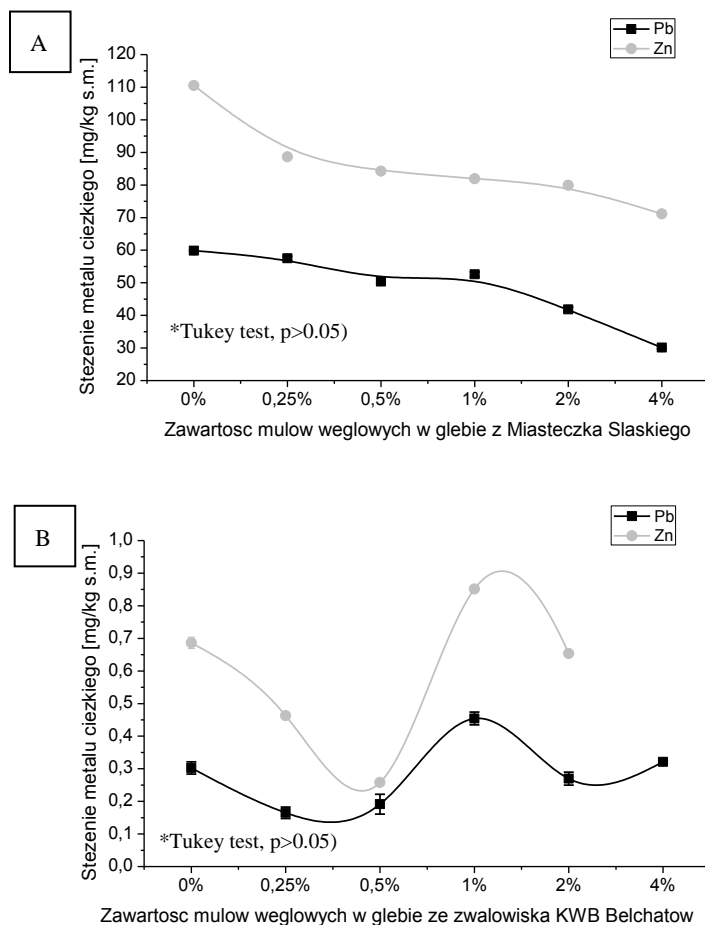
Rys. 1. Wpływ sorbentu organicznego na mobilność metali ciężkich w glebach zdegradowanych (A – gleba z Miasteczka Śląskiego, B – gleba ze zwałowiska KWB Belchatów)

### 3.2. ZMIANY ZAWARTOŚCI METALI CIĘŻKICH W MATERIAŁACH GLEBOWYCH PO APLIKACJI MUŁÓW WĘGLOWYCH

W trakcie doświadczenia analizowano także wpływ aplikacji mułów glebowych do środowiska glebowego na ruchliwość pierwiastków metalicznych w nim zawartych (rys. 2).

Muły węglowe, za sprawą dobrych właściwości sorpcyjnych związanych z dużą zawartością materii organicznej, doskonale blokują migrację jonów metali ciężkich. Zjawisko to jest szczególnie widoczne w środowisku silnie skażonym tymi pierwiastkami (rys. 2 A). Ten dodatek organiczny wpływa na obniżenie mobilności pierwiast-

ków wyróżniających się wysoką oraz niewielką tendencją do przemieszczania się w glebie (odpowiednio Zn i Pb).



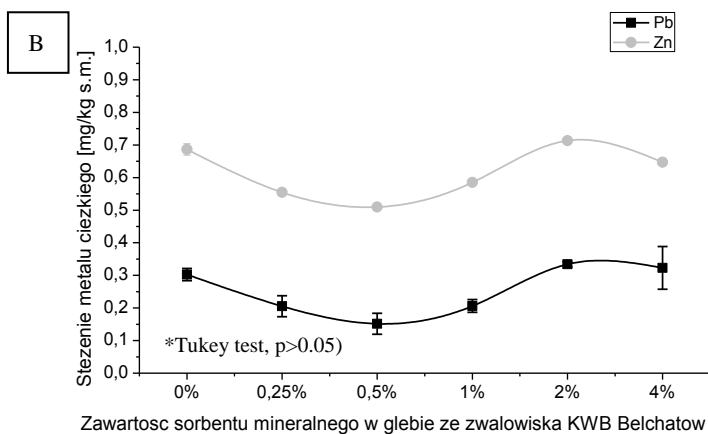
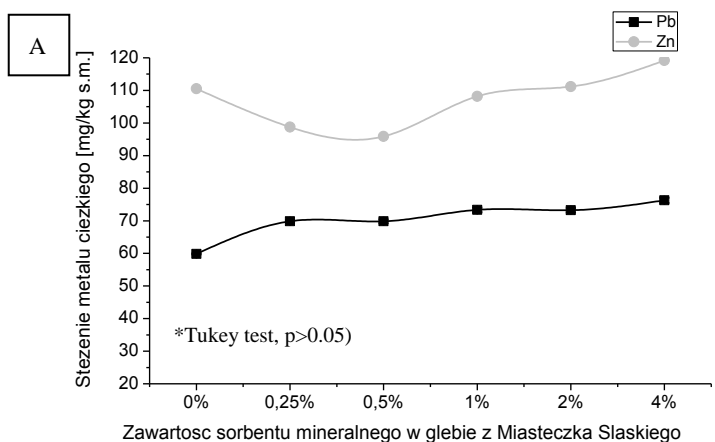
Rys. 2. Wpływ mułów węglowych na mobilność metali ciężkich w glebach zdegradowanych (A– gleba z Miasteczka Śląskiego, B – gleba ze zwalowiska KWB Belchatów)

Jednakże w sytuacji niewielkiej zawartości metali ciężkich w glebie pokopalnianej, można było zauważyć, że muły węglowe mogą również stać się przyczyną skażenia środowiska glebowego (rys. 2 B). Zatem następstwem aplikacji mułów glebowych, z terenu KWB Belchatów, był wzrost zawartości Pb w gruncie.

Ograniczenie mobilności wybranych pierwiastków metalicznych w wyniku wprowadzenia do gleby substancji odpadowych zostało odnotowane również przez Kacprzak, Nowak i inni, Ociepę, Sims i inni [13, 19, 20, 32].

### 3.3. ZMIANY ZAWARTOŚCI METALI CIĘŻKICH W MATERIAŁACH GLEBOWYCH PO WPROWADZENIU SORBENTU MINERALNEGO

Podczas doświadczenia wazonowego badano również zależność wprowadzenia do zdegradowanego podłoża glebowego sorbentu mineralnego na zawartość i stopień mobilności przyswajalnych form metali ciężkich (rys.3).



Rys. 3. Wpływ sorbentu mineralnego na mobilność metali ciężkich w glebach zdegradowanych (A– gleba z Miasteczka Śląskiego, B – gleba ze zwałowiska KWB Belchatów)

Na podstawie przeprowadzonego eksperymentu oraz uzyskanych wyników badań stwierdzono, że aplikacja sorbentu mineralnego do środowiska glebowego nie wpływa w znaczący sposób na ograniczenie mobilności biodostępnych form pierwiastków metalicznych w gruncie (rys. 3 B). Ponadto wykorzystanie tej substancji w immobili-

zacji metali ciężkich, może przynieść odwrotny efekt. Odnotowano bowiem, że sorbent mineralny przyczynił do znacznego wzrostu zawartości mobilnych frakcji pierwiastków w glebie, takich jak Pb i Zn. Zjawisko to było szczególnie widoczne po wprowadzeniu sorbentu do gleby silnie zdegradowanej nadmierną koncentracją metali ciężkich w podłożu glebowym (rys. 3 A).

Wpływ substancji nieorganicznych na mobilność pierwiastków metalicznych w podłożu glebowym został zauważony przez wielu badaczy [6, 9, 20, 30].

#### 4. PODSUMOWANIE

Zn oraz Pb zaliczane są do metali ciężkich wykazujących dużą szkodliwość dla środowiska przyrodniczego, gdy występują w nadmiernej koncentracji. Jednakże toksyczność i łatwość przechodzenia tych pierwiastków metalicznych do roztworu glebowego, infiltracji do wód podziemnych oraz wnikania do łańcucha pokarmowego roślin, zwierząt oraz ludzi jest silnie uzależniona od formy ich występowania w środowisku glebowym. Czynniki te decydują bowiem o stopniu mobilności metali ciężkich w glebie. Zatem informacje dotyczące form występowania metali ciężkich w glebach oraz mechanizmów ich wiązania z organicznymi i nieorganicznymi składnikami gleb są bardzo ważne, gdyż znajomość jedynie całkowitej zawartości pierwiastków metalicznych w gruncie jest niewystarczająca. Oceniając stężenie metali ciężkich i ich formy chemiczne należy uwzględnić warunki panujące w glebie, zwłaszcza właściwości fizyczne oraz chemiczne, które w istotny sposób wpływają na mobilność pierwiastków śladowych oraz ich przyswajalność przez rośliny.

Wprowadzenie dodatków glebowych o charakterze organicznym oraz nieorganicznym w istotnym stopniu wpływa na powyższe czynniki, decydując jednocześnie jaka ilość pierwiastków metalicznych ulegnie kumulacji w materiale biologicznym oraz jaka podda się procesowi sorpcji, kompleksowania, bądź zostanie unieruchomiona w cząstkach gleby. Wykorzystane w doświadczeniu substancje w różnym stopniu przyczyniły się do ograniczenia mobilności pierwiastków metalicznych w środowisku glebowym.

Zastosowanie sorbentu organicznego do immobilizacji metali ciężkich w podłożu glebowym okazało się skutecznym zabiegiem blokującym migrację jonów metali ciężkich. Substancja ta zatem może oraz powinna być wykorzystywana w pracach remediacyjnych terenów zdegradowanych nadmierną kumulacją pierwiastków metalicznych w gruncie. Ważne jest jednak zastosowanie odpowiedniej dawki, która z jednej strony ograniczy ruchliwość metali w środowisku glebowym, a z drugiej nie spowoduje wzrostu zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego o charakterze pyłowym.

Z kolei aplikacja mułów węglowych do gleb zdegradowanych przyczyniła się do zmniejszenia stopnia mobilności przyswajalnych form metali ciężkich, ale tylko

w dużej dawce. Wprowadzenie mulów węglowych gwarantuje także wzrost zawartości materii organicznej, pierwiastków biogennych oraz zwiększenie właściwości sorpcyjnych gleb, przyczyniając się do poprawy kondycji gleb zdegradowanych i zdewastowanych. Jednakże wykorzystanie mulów węglowych niesie ze sobą również ryzyko skażenia i wprowadzenia dodatkowego źródła przyswajalnych form metali ciężkich. Podobne zjawisko odnotowano w przypadku aplikacji sorbentu mineralnego do gleb zdegradowanych.

Proces ograniczenia mobilności pierwiastków w środowisku glebowym, które powodują degradację czynnej powierzchni ziemi oraz stanowią duże zagrożenie ekologiczne, jest możliwy do osiągnięcia przy wykorzystaniu wybranych produktów odpadowych o charakterze mineralnym i organicznym. Należy mieć jednak na uwadze fakt, że substancje te mogą być również dodatkową przyczyną skażenia środowiska glebowego metalami ciężkimi, z uwagi na ich pochodzenie, i nie we wszystkich przypadkach ta metoda ich zagospodarowania jest przyjazna dla środowiska naturalnego.

*Praca finansowana z projektu BIOTENMARE POL NOR/201734/76 realizowanego w ramach Programu Polsko – Norweska Współpraca Badawcza.*

*Autorki Agnieszka Placek oraz Anna Napora otrzymały stypendium w ramach projektu DoktoRIS – Program stypendialny na rzecz innowacyjnego Śląska współfinansowanego przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego.*



**KAPITAŁ LUDZKI**  
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

**UNIA EUROPEJSKA**  
EUROPEJSKI  
FUNDUSZ SPOŁECZNY



## LITERATURA

- [1] ADRIANO D., *Trace elements in terrestrial environments: Biogeochemistry, Bioavailability and Risks of Metals*, Springer Verlag, New York, 2001.
- [2] ALKORTA I., HERNANDEZ-ALLICA J., BECERRIL J.M., AMEZAGA I., ALBIZU I., GABISU C., *Recent findings on the phytoremediation of soils contaminated with environmentally toxic heavy metals and metalloids such as zinc, cadmium, lead and arsenic*, Environmental Science and Bio/Technology, 2004, Vol. 3, 71–90.
- [3] ASHWORTH D.J., ALLOWAY B.J., *Soil mobility of sewage sludge-derived dissolved organic matter, copper, nickel and zinc*, Environmental Pollution, 2004, vol. 127, 137–144.
- [4] BIELAŃSKI A., *Podstawy chemii nieorganicznej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2004
- [5] CAO X., MA L.Q., SHIRALIPOUR A., *Effects of compost and phosphate amendments on arsenic mobility in soils and arsenic uptake by the hyperaccumulator, Pteris vittata L.*, Environ. Pollut, 2003, Vol. 126, 157–167.
- [6] CAO X., WAHBI A., MA L., LI B., YANG Y., *Immobilization of Zn, Cu, and Pb in contaminated soils using phosphate rock and phosphoric acid*, J. Hazard. Mater, 2009, Vol. 164, 555–564.

- [7] DZIADEK K., WACŁAWEK W., *Metale w środowisku*, Cz. I Metale ciężkie (Zn, Cu, Ni, Pb, Cd) w środowisku glebowym, Katedra Fizyki Chemicznej Uniwersytetu Opolskiego, Instytut Chemii, Vol. 10, No. 1–2, Opole, 2005.
- [8] FIJAŁKOWSKI K., KACPRZAK M., GROBELAK A., PLACEK A., *The influence of selected soil parameters on the mobility of heavy metals in soil*, Inżynieria i Ochrona środowiska, 2012, Vol. 15, No. 1, 81–92.
- [9] GROBELAK A., KACPRZAK M., GROSSER A., NAPORA A., *Chemofitostabilizacja gleby zanieczyszczonej kadmem, cynkiem i ołowiem*, Rocznik Ochrona Środowiska, 2013, Vol. 15, 1982–2002.
- [10] GWOREK B., BARAŃSKI A., CZARNOWSKI K., SIENKIEWICZ J., PORĘBSKA G., *Procedura oceny ryzyka w zarządzaniu gruntami zanieczyszczonymi metalami ciężkimi*, Dział Wydawnictw Instytutu Ochrony Środowiska, Warszawa 2000.
- [11] GWOREK B., MOCEK A., *Obieg pierwiastków w przyrodzie*, Dział Wydawnictw Instytutu Ochrony Środowiska, Warszawa 2001.
- [12] KABATA-PENDIAS A., PIOTROWSKA M., MOTOWICKA-TERELAK T., MALISZEWSKA-KORDYBACH B., FILIPIAK K., KRAKOWIAK A., PIETRUCH C., *Podstawy oceny chemicznego zanieczyszczenia gleb. Metale ciężkie, Siarka i WWA*, Dział Wydawnictw Politechniki Świętokrzyskiej, Kielce 1995.
- [13] KACPRZAK M., *Wspomaganie procesów remediacji gleb zdegradowanych*, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2007.
- [14] KARCZEWSKA A., KABAŁA C., *Metody analiz laboratoryjnych gleb i roślin*, wersja 4, Akademia Rolnicza we Wrocławiu, Wrocław 2005.
- [15] KUMPIENE J., LAGERKVIST A., MAURICE C., *Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments-A review*, Waste Manage, 2008, Vol. 28, 215–225.
- [16] MACIAK F., *Ochrona i rekultywacja środowiska*, Wydawnictwo SGGW, Warszawa 1999.
- [17] MENCH M., VANGRONVELD N.W., LEPP N.W., EDWARDS R., *Physico-chemical aspects and efficiency of trace element immobilization by soil amendments*, [w:] Vangronsveld J., Cunningham S. D. (red), *Metal-Contaminated Soils: In Situ Inactivation and Phytoremediation*, Springer-Verlag, Berlin 1998, 151–182.
- [18] NIESIOBĘDZKA K., *Mobilność i biodostępność metali ciężkich w środowisku glebowym*, Inżynieria i Ochrona Środowiska, 2004, Vol. 7, 393–399.
- [19] NOWAK M., KACPRZAK M., GROBELAK A., *Osady ściekowe jako substytut glebowy w procesach remediacji i rekultywacji terenów skażonych metalami ciężkimi*, Inżynieria i Ochrona Środowiska, 2010, Vol. 13, 121–131.
- [20] OCIEPA E., *Wpływ nawozu organiczno-mineralnego wytworzonego z węgla brunatnego na fitoprzyswajalność Zn, Cd i Pb* [w:] *Osady ściekowe problem aktualny*, pod red. J.B. Bień, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2001.
- [21] PARK J.H., LAMB D., PANEERSELVAM P., CHOPPALA G., BOLAN N., CHUNG J.W., *Role of organic amendmends on enhanced bioremediation of heavy metal(loid) contaminated soils*, J. Haz. Mater, 2011, Vol. 185, 549–574.
- [22] PN-ISO 10390 : 1997. Jakość gleby. Oznaczanie pH.
- [23] PN-ISO 10694:2002. Jakość gleby, Oznaczanie zawartości węgla organicznego i całkowitej zawartości węgla po suchym spalaniu (analiza elementarna).
- [24] PN-ISO 11047:2001. Jakość gleby. Oznaczanie kadmu, chromu, kobaltu, miedzi, ołowiu, manganu, niklu i cynku w ekstraktach z wodą królewską. Metody płomieniowej i elektrotermicznej absorpcyjnej spektrometrii atomowej.
- [25] PN-ISO 11277:2005. Jakość gleby - Oznaczanie składu granulometrycznego w mineralnym materiale glebowym - Metoda sitowa i sedymentacyjna.

- [26] PN-ISO 11261: 2002. Jakość gleby. Oznaczanie azotu ogólnego. Zmodyfikowana metoda Kjeldahla.
- [27] PN-EN ISO 6878:2006. Jakość wody. Oznaczanie fosforu. Metoda spektrofotometryczna z molibdenianem amonu.
- [28] PN-R-04032:1998. Gleba i utwory mineralne, Podział próbek i oznaczanie składu granulometrycznego.
- [29] PN-R-04033:1998 Gleby i utwory mineralne. Podział na frakcje i grupy granulometryczne.
- [30] RAICEVIC, S., KALUDJEROVIC-RADOICIC T., SOUBOULIS A.I., *In-situ stabilization of toxic metals in polluted soils using phosphates: theoretical prediction and experimental verification*, Journal of Hazardous Materials, 2005, Vol. 117, 41–53.
- [31] SANCHEZ-MONEDERO M.A, MONDINI C., DE NOBILI M., LEITA L., RoOLG A., *Land application of biosolids. Soil response to different stabilization degree of the treated organic matter*, Waste Management, 2004, Vol. 24, 325–332.
- [32] SIMS J.T., PIERZYNSKI G.M., *Assessing the impacts of agricultural, municipal, and industrial by-products on soil quality*, [w]: J.F. Power, W.A. Dick (red), Land Application of Agricultural, Industrial and Municipal By-products, Soil Science Society of America Inc., 2000, 237–262.
- [33] TSADILAS C.D., *Heavy Metals Forms in Biosolids, Soils and Biosolid-Amended Soil* [w]: Magdi Selim H (red) Dynamics and Bioavailability of Heavy Metals in the Rootzone, CRC Press, 2001, 271–291.
- [34] VIOLANTE A., COZZOLINO V., PERELOMOV L., CAPORALE A.G., PIGNA M., *Mobility and bioavailability of HM and metalloids in the soil*, J. Soil. Sci. Plant Nutr., 2010, Vol. 10, No. 3, 268–292.
- [35] WANG L.Q., LUO L., MA Y.B., WEI D.P., HUA L., *In situ immobilization remediation of heavy metals-contaminated soils: a review*, Chinese Journal of Applied Ecology, 2009, Vol. 20, No. 5, 1214–1222.
- [36] WU G., KANG H., ZHANG X., SHAO H., CHU L., RUAN C., *A critical review on the bio-removal of hazardous heavy metals from contaminated soils: Issues, progress, eco-environmental concerns and opportunities*, Journal of Hazardous Materials, 2010, Vol. 174, 1–8.

#### THE MOBILITY CHANGE OF ZINC AND LEAD DUE TO THE INTRODUCTION OF ORGANIC AND MINERAL ADDITIVES TO THE SOIL

The mobility of heavy metals in soil is associated with the form, in which this elements are present. This phenomenon occurs, due to the fact, that the absorbable and bioavailable forms, to plant organisms, has increased affinity to binding to the soluble fraction of the soil solution. The possibility of the spread of this type of pollutants in the soil environment and the threat of infiltration into the deeper soil solution and groundwater is particularly important in terms of heavy metals biomagnification in ecosystems. In order to limit the mobility of the heavy metals and ensure their stability in the subsoil fraction, the organic and mineral soil additives are introduced. This work is focused on the impact of soil mineral and organic additives, on the mobility of selected heavy metals in soil.



Marta POGORZELEC, Katarzyna PIEKARSKA\*

## **WYKORZYSTANIE PRÓBNIKÓW POCIS W MONITORINGU HYDROFILOWYCH MIKROZANIECZYSZCZEŃ WODY**

Obecne w środowisku wodnym mikrozanieczyszczenia organiczne stanowią poważny problem ekologiczny. Ze względu na dużą rozpuszczalność w wodzie szczególne zagrożenie stanowią związki polarne. Do oceny szkodliwości tych związków niezbędne jest oszacowanie ich stężenia oraz zbadanie ich wpływu na organizmy żywe. W artykule przedstawiono metodę zateżania polarnych związków organicznych, obecnych w wodzie, wykorzystującą pasywne próbki POCIS, a także dane literaturowe opisujące możliwości wykorzystania otrzymanych w ten sposób ekstraktów do dalszych analiz oraz obszary zastosowania próbników tego typu.

### **1. WPROWADZENIE**

Na skutek działalności antropogenicznej, a szczególnie rozwoju przemysłu i rolnictwa, do środowiska wodnego zaczęły przedostawać się mikrozanieczyszczenia organiczne, będące poważnym zagrożeniem dla organizmów żywych [20]. Obszerą grupę takich substancji stanowią dobrze rozpuszczalne w wodzie związki hydrofilowe, do których należą między innymi pestycydy, alkilofenole, farmaceutyki, niektóre hormony a także składniki wielu powszechnie stosowanych kosmetyków [13, 14, 17]. Część z nich może być toksyczna lub wywoływać zaburzenie endokrynologiczne, dlatego obecność oraz stężenie polarnych związków organicznych w wodzie, szczególnie tej przeznaczonej na cele wodociągowe, należy regularnie kontrolować [8, 21].

Ze względu na bardzo niskie stężenia zanieczyszczeń organicznych, monitoring środowiska wodnego zwykle wiąże się z koniecznością pobierania i transportowania do laboratorium znacznych ilości wody w celu przygotowania próbek i oznaczenia interesujących nas analitów. Działania te są skomplikowane logistycznie, ponieważ zajmują dużo czasu,

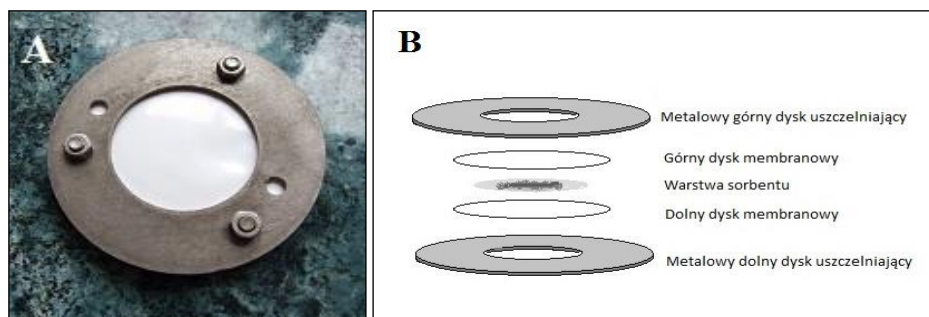
---

\* Politechnika Wroclawska, Wydział Inżynierii Środowiska, Zakład Biologii Sanitarnej i Ekotechniki, Wyb. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, marta.pogorzelec@pwr.edu.pl.

są pracochłonne i kosztowne. W związku z powyższymi ograniczeniami, począwszy od 1987 roku [19], dużą popularność zyskały próbniki pasywne [22]. Urządzenia tego typu mają prostą budowę. Składają się z fazy odbierającej, w której zatrzymywany jest analit oraz membrany, czyli fazy ograniczającej, która umożliwia selektywny transport związków chemicznych. Na skutek różnicy potencjałów chemicznych analitów w medium zatrzymującym i środowisku, w którym umieszczony jest próbnik, następuje swobodny przepływ masy przez membranę, stanowiącą integralną część próbniaka, do fazy odbierającej [18]. Próbniki pasywne charakteryzują się małymi gabarytami, nie wymagają źródła zasilania, a także zmniejszają zużycie drogich i toksycznych rozpuszczalników organicznych. Dodatkową zaletą próbników tego typu jest możliwość łatwego wyznaczenia średniego ważonego w czasie stężenia interesujących nas substancji [10].

## 2. PRÓBNIKI POCIS

Do pobierania ze środowiska wodnego analitów o charakterze polarnym ( $\log K_{ow} < 4$ ) stosuje się opatentowane w 2002 roku przez J. D. Petty'ego zintegrowane próbniki POCIS (*ang. Polar Organic Chemical Integrative Sampler*) [16]. Wygląd zewnętrzny dostępnego komercyjnie próbniaka POCIS oraz jego budowa zostały przedstawione na Rysunku 1. Próbnik POCIS posiada fazę odbierającą w postaci stałego sorbentu, który jest umieszczony pomiędzy dwoma mikroporowatymi (100 nm) dyskami membranowymi wykonanymi z polieterosulfonu. W zależności od rodzaju interesujących nas analitów stosuje się różne sorbenty, w związku z czym na rynku dostępne są dwie wersje próbników. W przypadku farmaceutyków sorbentem jest kopolimer diwinylobenzenu i N-winylopirolidonu [12], natomiast dla pestycydów i hormonów jest to trójfazowa mieszanina usieciowanej żywicy polistyren-diwinylobenzen oraz węglowego sorbentu rozproszonych w ekskluzywnym kopolimerze styrenu i diwinylobenzenu [16].

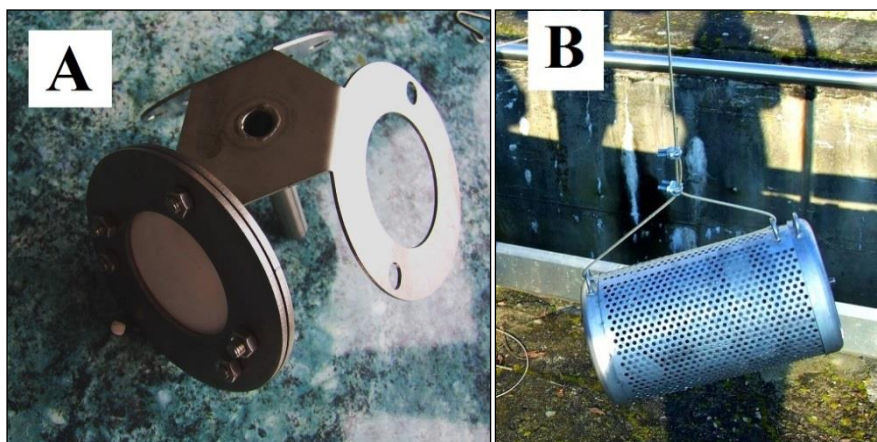


Rys. 1. POCIS: wygląd zewnętrzny (A); budowa (B) [12]

Standardowa efektywna powierzchnia membrany to  $41 \text{ cm}^2$ , natomiast masa sorbentu wynosi 228 mg, co daje stosunek powierzchni do masy sorbentu wynoszący  $180 \text{ cm}^2/\text{g}$  [25].

## 2.1. MONTAŻ I ZASADA DZIAŁANIA

POCIS montuje się na specjalnych metalowych uchwytach (rys. 2A). Komercyjnie dostępna wersja umożliwia jednoczesne przykręcenie trzech próbników na jednym chwytaku, który następnie umieszcza się w perforowanym pojemniku wykonanym ze stali nierdzewnej (rys. 2B). Tak zamontowane POCIS zanurza się w wodzie na około miesiąc. Pozycja urządzenia (pionowa lub pozioma) nie jest istotna, jednak ważne jest, aby przez cały okres ekspozycji pojemnik był całkowicie zanurzony i nie miał kontaktu z powietrzem, ponieważ może to wpłynąć na wynik końcowy przeprowadzanych analiz [2].



Rys. 2. Montaż POCIS: na uchwycie (A); w perforowanym pojemniku (B)

Półprzepuszczalna membrana polietersulfonowa umożliwia przepływ wody i rozpuszczonych w niej związków do sorbentu, w którym anality są zatrzymywane. Większe cząsteczki, np. pochodzące z osadów lub cząsteczki pyliste, nie są przepuszczane. Po okresie ekspozycji próbki są wyławiane i transportowane są do laboratorium w celu demontażu i pobrania fazy odbierającej [12].

Zatrzymane w sorbencie anality są ekstrahowane rozpuszczalnikami z wykorzystaniem ekstrakcji do fazy stałej (SPE), chromatografii kolumnowej lub ekstrakcji pod ciśnieniem (PSE). Najczęściej wykorzystywane rozpuszczalniki to metanol i dichlormetan. Ekstrakty uzyskane dzięki POCIS poddaje się analizie przy zastosowaniu różnych technik instrumentalnych, takich jak wysokosprawna chromatografia cieczowa (HPLC), chromatografia gazowa (GC), chromatografia gazowa połączona ze spek-

trometrią mas (GC/MS) oraz chromatografia cieczowa połączona ze spektrometrią mas (LC/MS) [4, 7, 9], a także analizom biologicznym [3, 12, 23].

## 2.2. WYZNACZANIE STĘŻENIA ANALITÓW

Aby oszacować średnie ważone w czasie stężenie interesujących nas analitów konieczne jest przeprowadzenie kalibracji próbników POCIS w laboratorium lub *in situ*. Dzięki wyznaczeniu częstotliwości próbkowania kalibracja umożliwi powiązanie informacji o ilości zakumulowanych w sorbencie związków z faktycznym ich stężeniem w miejscu poboru próbek. Związek tych dwóch stężeń można opisać za pomocą równania:

$$C_W = \frac{C_S M_S}{R_S t} \quad (1)$$

gdzie:

$C_W$  - średnie ważone w czasie stężenie w wodzie ( $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ),

$C_S$  - stężenie analitu w sorbencie po czasie  $t$  ( $\mu\text{g}/\text{g}$ ),

$M_S$  - masa sorbentu w POCIS (g),

$R_S$  - częstotliwość próbkowania ( $\text{dm}^3/\text{d}$ ),

$t$  - czas przebywania próbniaka w wodzie (d) [12].

## 2.3. OBSZARY ZASTOSOWANIA

Do substancji zatrzymywanych w próbnikach POCIS należy wiele hydrofilowych mikrozanieczyszczeń wody. Dzięki tej metodzie udało się jak do tej pory wykryć w warunkach laboratoryjnych lub *in situ*, obecność ponad 300 różnych substancji organicznych, w tym:

- farmaceutyki: antybiotyki (22), antydepresanty (14), środki przeciwzapalne (11), betablokery (5), środki znieczulające (2), przeciwhistaminowe (2) przeciwpasożytnicze (1), przeciwdławicowe (1) [7, 18, 24];
- hormony (14) [23];
- pestycydy: herbicydy (62), insektycydy (35), fungicydy (9), bakteriocydy (6) [15];
- detergenty (50) [12];
- inne: aromaty (17), barwniki (4), kosmetyki (2) [24].

Dane literaturowe wskazują, że próbniaki POCIS najczęściej wykorzystuje się w monitoringu wód powierzchniowych, w tym systemów rzecznych [18] i w oczyszczalniach ścieków [12], natomiast rzadziej w przypadku mórz, wód przybrzeżnych [14], jezior, wód tropikalnych [4] oraz stacji uzdatniania wody [11, 23]. Regularne

stosowanie POCIS pozwala także na analizę zmian zachodzących w środowisku wodnym w zależności od pory roku i zmiennych warunków atmosferycznych [23].

W ostatnich latach upowszechniło się także połączenie możliwości jakie dają pasywne próbniki z analizami biologicznymi [5, 6, 15]. Ekstrakty uzyskiwane dzięki próbnikom POCIS nadają się do biotestów takich jak Microtox<sup>®</sup>, wykorzystujący bioluminescencję morskich bakterii *Vibrio fischeri* do określania toksyczności mieszanin analitów, jak również test aktywności estrogenowej drożdży (*ang. Yeast Estrogen Screen, YES*) [3, 23].

#### 2.4. OGRANICZENIA

Oprócz wielu opisanych powyżej zalet należy także mieć na uwadze ograniczenia wiążące się ze stosowaniem próbników POCIS, dlatego należy je rozważyć przed ich wykorzystaniem [2]. Przede wszystkim konieczna jest kalibracja próbników w celu wyznaczenia szybkości pobierania analitów przez próbnik. Ponadto na efektywność pobierania próbek analitu wpływ mają czynniki środowiskowe takie jak temperatura, ruch wody oraz biofouling zachodzący na powierzchni membrany, dlatego należy wziąć je pod uwagę podczas interpretacji uzyskanych wyników. Wadą jest także mała wrażliwość próbników na chwilowe wahania stężeń substancji oznaczanych [10].

### 3. PODSUMOWANIE

Pomimo pewnych ograniczeń zastosowanie pasywnych próbników POCIS stanowi relatywnie tani i wygodny sposób monitoringu hydrofilowych mikrozanieczyszczeń obecnych w środowisku wodnym. Materiał badawczy tak pozyskiwany umożliwia nie tylko wyznaczenie średnich stężeń analitów, ale także pozwala ocenić ich wpływ na organizmy żywe. Zintegrowanie metod wykorzystujących próbniki pasywne z analizami biologicznymi może przyczynić się do usprawnienia i upowszechnienia systemów bieżącej kontroli jakości środowiska wodnego, co z kolei ułatwi możliwość szybkiego reagowania w przypadku pojawienia się nieprawidłowości.

*Zadanie realizowane ze środków finansowych Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego przeznaczonych na działalność statutową- nr zlecenia S40-036.*

#### LITERATURA

- [1] ALVAREZ D.A., *Development of semipermeable membrane devices (SPMDs) and polar organic chemical integrative samplers (POCIS) for environmental monitoring*, Environmental Toxicology and Chemistry, 2013, Vol. 32, No. 10, 2179–2181.

- [2] ALVAREZ D.A., *Guidelines for the use of the semipermeable membrane device (SMPD) and polar organic chemical integrative sampler (POCIS) in environmental studies*, [w:] U.S. Geological Survey, Techniques and Methods 1-D4, Virginia 2010.
- [3] ALVAREZ D.A., i in., *Bioassay of estrogenicity and chemical analyses of estrogens in streams across the United States associated with livestock operations*, Water Research, 2013, Vol. 47, 3347–3363.
- [4] BAYEN S., i in., *Application of Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS) to monitor emerging contaminants in tropical waters*, Science of the Total Environment, 2014, Vol. 482–483, 15–22.
- [5] CREUSOT N., i in., *Combined use of passive sampling and in vitro bioassays for the detection of emerging pollutants in surface water*, 20. SETAC Europe Annual Meeting, May 2010, Seville, Spain., <ineris-00973573>.
- [6] EMELOGU S.E., *Investigating the significance of dissolved organic contaminants in aquatic environments: Coupling passive sampling with in vitro bioassays*, Chemosphere, 2013, Vol. 90, 210–219.
- [7] JONES-LEPP T.L., i in., *Polar Organic Integrative Sampling (POCIS) and LC-ES/ITMS for Assessing Selected Prescription and Illicit Drugs in Treated Sewage Effluents*, Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2004, Vol. 47, 427–439.
- [8] KOWAL L., ŚWIDERSKA- BRÓŹ M., *Oczyszczanie wody*, Wydawnictwo naukowe PWN, Warszawa 2007.
- [9] LLISALDE S., i in., *Liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry method for thirty-three pesticides in natural water and comparison of performance between classical solid phase extraction and passive sampling approaches*, Journal of Chromatography A, 2011, Vol. 1218, 1492–1502.
- [10] ŁOPUCHIN E. *Wykorzystanie próbników pasywnych w analityce zanieczyszczeń wody*, Rozprawa doktorska, Gdańsk 2008.
- [11] METCALFE C., *Monitoring for contaminants of emerging concern in drinking water using POCIS passive samplers*, Environmental Science: Processes & Impacts, 2014, Vol. 16(3), 473–481.
- [12] MORIN N., i in., *Chemical calibration, performance, validation and application of the polar organic chemical sampler (POCIS) in aquatic environments*, Trends in Analytical Chemistry, 2012, Vol. 36, 144–175.
- [13] MUIR D., LOHMANN R., *Water as a new matrix for global assessment of hydrophilic POPs*, Trends in Analytical Chemistry, 2013, Vol. 46, 162–172.
- [14] MUNARON D., i in., *Pharmaceuticals, alkylphenols and pesticides in Mediterranean coastal waters: Results from a pilot survey using passive samplers*, Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2012, Vol. 114, 82–92.
- [15] PESCE S., i in., *Combining polar organic chemicals integrative samplers (POCIS) with toxicity testing to evaluate pesticide mixture effects on natural phototrophic biofilms*, Environmental Pollution, 2011, Vol. 159, 735–741.
- [16] PETTY J.D., i in., *Device for sequestration and concentration of polar organic chemicals from water*, United States Patent, Patent No.: US 6,478,961 B2, Date of Patent: Nov.12, 2002.
- [17] RICHARDSON S. D. *Disinfection by-products and other emerging contaminants in drinking water*, Trends in Analytical Chemistry, 2003, Vol. 22, 666–683.
- [18] SHE X., i in., *Application of passive sampling in assessing the occurrence and risk of antibiotics and endocrine disrupting chemicals in the Yangtze Estuary, China*, Chemosphere, 2014, Vol. 111, 344–351.
- [19] SÖDERGREN A., *Solvent-Filled Dialysis Membrane Simulate Uptake of Pollutants by Aquatic Organisms*, Environmental Science Technology, 1987, Vol. 21, No. 9, 855–859.

- [20] ŚWIDERSKA-BRÓŹ M. *Mikrozanieczyszczenia w środowisku wodnym*, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1993.
- [21] TRACZEWSKA T. M. *Biomonitoring mutagenności mikrozanieczyszczeń wody do picia*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2002.
- [22] VRANA B., i in., *Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water*, Trends in Analytical Chemistry, 2005, Vol., 24, No 10, 845–868.
- [23] ZENG Q., i in., *Spatial and temporal evaluations of estrogenic activity in tap water served by a water plant in Wuhan, China, Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2013, Vol. 2009, 198–203.
- [24] ZENOBIO J.E., i in., *Presence and effects of pharmaceutical and personal care products on the Baca National Wildlife Refuge, Colorado*, Chemosphere, 2015, Vol. 120, 750–755.
- [25] <http://www.cerc.usgs.gov/pubs/center/pdfDocs/POCIS.pdf>.

#### APPLICATION OF POCIS SAMPLERS TO MONITOR HYDROPHILIC MICROPOLLUTANTS IN WATER

Organic micropollutants present in aquatic environment are a serious ecological problem. Polar compounds are a special hazard because of their high solubility in water. Estimation of their concentration and assessing their influence on living organisms is necessary to evaluate the harmfulness of these compounds. In this paper a method of concentrating the polar organic compounds present in water using POCIS passive samplers was presented as well as literature data describing the possible use of extracts obtained in this way for further analysis and application areas for that kind of passive samplers.

Monika PUCHLIK, Joanna STRUK-SOKOŁOWSKA, Piotr OFMAN,  
Dawid ŁAPIŃSKI, Urszula WYDRO\*

## **OCENA EFEKTYWNOŚCI PRACY STACJI UZDATNIANIA WODY W BIAŁYMSTOKU**

W artykule scharakteryzowano wody powierzchniowe stanowiące źródło wody do spożycia dla Białegostoku oraz metody i procesy stosowane na stacji uzdatniania wody Wasilków-Pietrasze. Przedstawiono również etapy modernizacji SUW. Analizie poddano próbki wody surowej i uzdatnionej, pobierane w poszczególnych miesiącach 2014 roku. W miesiącach od stycznia do grudnia badano parametry fizyczno-chemiczne oraz mikrobiologiczne wody. Częstotliwość wykonywanych badań wynosiła 10 razy w miesiącu. Celem pracy była ocena efektywności stosowanych metod uzdatniania wody powierzchniowej oraz jakości wody uzdatnionej.

### **1. WSTĘP**

Jednym ze skutków ubocznych postępu cywilizacji jest pogarszający się stan środowiska naturalnego. Objawia się to między innymi niekorzystnymi zmianami składu chemicznego wód naturalnych. W ostatnich latach nawet w wodach podziemnych zauważa się wzrastający poziom zanieczyszczeń antropogenicznych. Woda jest najcenniejszym bogactwem naturalnym decydującym o stanie środowiska przyrodniczego oraz zdrowiu i życiu ludzi. Wody czystej, niezbędnej do życia jest coraz mniej, a jej znaczenie wzrasta. Polska jest jednym z krajów o stosunkowo małych zasobach wodnych. Dodatkowym problemem jest zły stan sanitarny rzek, spowodowany odprowadzeniem do wód nieoczyszczonych lub oczyszczonych w niewystarczającym stopniu ścieków komunalnych oraz spływami obszarowymi z terenów wiejskich o nieuregulowanej gospodarce wodno-ściekowej. Stan czystości wód rzecznych na obszarze całego kraju doskonale świadczy o stopniu

---

\* Politechnika Białostocka, Katedra Technologii w Inżynierii i Ochronie Środowiska, ul. Wiejska 45A, 15-351 Białystok, m.puchlik@pb.edu.pl, j.struk@pb.edu.pl.



zanieczyszczenia środowiska przyrodniczego w Polsce. Egzystencja biologiczna większości wód jest zagrożona, a wiele z nich osiągnęło poziom skażenia uniemożliwiający życie organizmom wyższym. Jest to głównie wynikiem bezpośredniego odprowadzania do nich ścieków górniczych, przemysłowych i komunalnych, odcieków ze składowisk odpadów. Negatywny wpływ mają również spływy powierzchniowe z obszarów zanieczyszczonych przez emisje pyłowe, a także z intensywnie nawożonych terenów rolniczych. Ładunek przedostających się do rzek i w nich akumulowanych zanieczyszczeń bardzo często znacznie przekracza ograniczone możliwości ich samooczyszczania.

### 1.1. CHARAKTERYSTYKA WÓD POWIERZCHNIOWYCH PŁYNĄCYCH

Wody powierzchniowe tworzą się w wyniku spływu wód opadowych, podziemnych i gruntowych do naturalnych lub sztucznych zagłębień terenu. Klasyfikuje się je według zasolenia, pochodzenia, zawartości składników mineralnych, temperatury i możliwości przemieszczania się. Ruch wody jest jednym z podstawowych kryteriów podziału wód powierzchniowych na wody płynące, potoki, strumienie i rzeki oraz wody stojące – stawy, jeziora i sztuczne zbiorniki wodne [10, 16].

Woda w rzekach ustawicznie się przemieszcza zgodnie z nachyleniem terenu od źródeł aż do ujścia do morza. Powoduje to dużą zmienność brzegów oraz dna, szczególnie w okresach wezbrania wód i suszy. Ilość i wahania okresowe poziomu wody w rzekach są uzależnione głównie od ilości opadów atmosferycznych w dorzeczu, a także od przesiąkliwości utworów geologicznych i zagospodarowania zlewni [24]. Ruch wody wywiera na ogół korzystne działanie na rozwój flory i fauny wodnej. Dzięki niemu dochodzi do rozprowadzenia ciepła w zbiorniku wodnym i do wymieszania się substancji chemicznych zawartych w wodzie, a tym samym do wyrównania ciśnienia osmotycznego i odczynu. Ruchy wody wpływają również na proces natleniania zbiornika wodnego. Z drugiej strony koryta rzek są naturalną drogą transportu materiału pochodzącego z erozji dorzecza i koryt oraz dostarczanego przez człowieka [6]. Rzeki są nieustannie zanieczyszczane pierwiastkami śladowymi, w tym metalami ciężkimi, co ma szczególne znaczenie ze względu na rolę wód rzecznych w krążeniu toksycznych składników chemicznych między różnymi elementami środowiska [12, 15].

Istnieje wiele czynników kształtujących skład chemiczny wody rzecznej. Głównie zależy on od budowy geologicznej zlewni, a także od zmian poziomu wody w rzece, które powodują okresowe, zwykle krótkotrwałe, oddziaływanie na gleby dorzecza [24]. Wpływ ma ponadto prędkość i natężenie przepływu wody w rzece, jej kontakt z atmosferą, procesy fizyczne i chemiczne zachodzące w środowisku wodnym, procesy wietrzenia i rozpuszczania minerałów budujących zlewnię, jak również panujące warunki atmosferyczne. Duże znaczenie ma także sposób i stopień

zagospodarowania zlewni, decydujące o ilości i rodzaju dopływających do wód zanieczyszczeń.

Wody deszczowe, zawierające dwutlenek węgla, rozpuszczają minerały gleb i skał, wypłukują związki organiczne i nieorganiczne, przenikają do wód gruntowych, a następnie przedostają się do rzek. Substancje transportowane w ciekach różnią się istotnie, gdyż mogą stanowić roztwór lub zawiesinę, mogą być związkami organicznymi lub nieorganicznymi oraz różnić się składem chemicznym. Według Bernera i Berner [2] można je podzielić na następujące grupy:

- woda;
- zawieszona materia nieorganiczna (w tym główne składniki, tj. Al, Fe, Si, Ca, K, Mg, Na i P);
- rozpuszczone jony główne ( $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ );
- rozpuszczone substancje biogenne (N, P i częściowo Si);
- zawieszona i rozpuszczona materia organiczna;
- gazy ( $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $O_2$ );
- metale śladowe (rozpuszczone i w zawiesinie).

W zależności od stężeń, w jakich te substancje przeciętnie występują w wodach naturalnych możemy wyróżnić składniki podstawowe (od kilkunastu do kilkuset  $mg \cdot dm^{-3}$ ), makroskładniki (od kilkuset  $mg \cdot dm^{-3}$  do kilkunastu  $mg \cdot dm^{-3}$ ) i mikroskładniki, zwane substancjami śladowymi (poniżej kilkuset  $mg \cdot dm^{-3}$ ) [8]. Wpływ zanieczyszczeń doprowadzonych do wód w wyniku działalności człowieka może znacznie zmienić skład wód naturalnych. Ogólną cechą składu chemicznego współcześnie płynących wód jest bowiem wzrost zasolenia spowalniający ich procesy samooczyszczania się.

Degradująco na środowisko wód powierzchniowych wpływają składniki migrujące wraz z wodą jako spływ powierzchniowy z terenów rolniczych, obszarów będących pod presją zanieczyszczeń przemysłowych, z dróg oraz składowisk odpadów [3]. Filipek [9] zauważył, że szczególnie duże niebezpieczeństwo skażenia środowiska ma miejsce wówczas, gdy gleby mają kontakt ze ściekami, osadami ściekowymi, odpadami komunalnymi i przemysłowymi. Do wód przedostają się także zanieczyszczenia pochodzące z hodowli, przetwórstwa i budownictwa rolnego. Składniki nawozowe, które nie zostały wykorzystane przez rośliny mogą być wymywane z gleb przez wody opadowe, częściowo spływające bezpośrednio po powierzchni terenu do cieków i zbiorników wodnych oraz częściowo infiltrujące przez gleby i skały podłoża, tworząc wody gruntowe zasilające po pewnym czasie rzeki [20].

Ogromny wpływ na skład chemiczny wód rzecznych ma rodzaj okrywy roślinnej [5]. Pokrycie gleby naturalnymi zespołami roślinności drzewiastej w sposób bardzo istotny wpływa na krążenie wody, a tym samym na ilość i jakość wód odpływających ze zlewni [27]. Obecność zbiorowisk leśnych jest bardzo korzystna, gdyż wpływają one na dużą intercepcję opadów, a także na zmianę spływu powierzchniowego na

podziemny w wyniku zmniejszenia prędkości spływającej wody przez roślinność i ściółkę [14]. Specyficzny mikroklimat leśny sprzyja w okresie wiosennym przedłużonej retencji śniegu, która ułatwia przenikanie wody do wód podziemnych z wolno topniejącego śniegu [26]. Lasy pełnią więc funkcję regulatora odpływu wód z powierzchni zlewni, zmniejszają gwałtowność wiosennych spływów roztopowych, a tym samym zmniejszają erozyjne wynoszenie z gleb biogennych składników chemicznych. Mniejszy i równomierny odpływ zanieczyszczeń ze zlewni leśnych wiąże się ze wzrostem roślinności w ciągu całego roku i ciągłym pobieraniem jonów z roztworu glebowego [11]. Ściółka i warstwa gleby stanowi często swoisty filtr wychwytyjący z roztworu niektóre substancje. Mniejsze stężenia substancji zanieczyszczających

w ciekach leśnych są także spowodowane tym, że lasy porastają gleby uboższe w składniki pokarmowe [27]. Jednak zlewnie, w obrębie których znajdują się duże powierzchnie lasów iglastych wpływają zakwaszająco na spływające wody, z ich ściółki bowiem wymywane są pewne ilości fulw kwasów będących składnikiem związków humusowych [24, 25]. Woda powierzchniowa stanowi więc zazwyczaj główne źródło ich zaopatrzenia. Aby mogła spełnić wymagania stawiane wodzie przeznaczonej do spożycia, niezbędne jest poddanie jej kosztowym procesom uzdatniania [4, 21]. Ich prowadzenie utrudnia duża zmienność składu zanieczyszczeń i temperatury wody powierzchniowej. Jej główne zanieczyszczenia stanowią zawiesiny, związki koloidalne i glony, dlatego też pierwszym procesem jej uzdatniania jest cedzenie. Zawiera ona także dużo bakterii i wirusów. W wodzie tej znajdują się również rozpuszczone związki mineralne i organiczne, produkty ich biologicznego rozkładu, trudno-rozkładalne związki refrakcyjne i mikrozanieczyszczenia [4, 18].

We wszystkich wodach powierzchniowych żyją bakterie, które w większości są saprofitami. Bakterie te wpływają na wartość higieniczną wody i są naturalnymi przeciwnikami bakterii chorobotwórczych niebezpiecznych dla organizmu ludzkiego. Najważniejsze choroby przewodu pokarmowego przenoszone przez bakterie chorobotwórcze w środowisku wodnym to: tyfus brzuszny, czerwonka, cholera oraz dur rzekomy. O zanieczyszczeniu wody fekaliami wskazuje obecność bakterii grupy coli, jak np. *Escherichia coli* oraz paciorkowiec kałowy (*Streptococcus faecalis*) i *Bacillus perfringens*. Zdaniem Świdorskiej-Bróz [17], przyczyną skażenia bakteriologicznego wód powierzchniowych są również spływy roztopowe wnoszące do wód mikroorganizmy, w tym patogenne.

## 1.2. CHARAKTERYSTYKA UJĘCIA WODY

Głównym przedmiotem działalności Wodociągów Białostockich jest ujmowanie, uzdatnianie, dystrybucja i sprzedaż wody oraz usługi w zakresie odbioru i oczyszczania ścieków. Obecnie Spółka eksploatuje m.in. dwa ujęcia i trzy stacje

uzdatniania wody, miejską oczyszczalnię ścieków, ponad 1000 km sieci wodociągowej, prawie 600 km kanalizacji sanitarnej oraz nieliczne odcinki kanałów ogólnospławnych i deszczowych (sieć kanalizacji deszczowej obsługiwana jest przez inny podmiot). Głównym źródłem wody jest rzeka Supraśl. Dobowa zdolność produkcyjna ujęć wody to 103550 m<sup>3</sup>. Długość sieci wodociągowej w 2013 roku stanowiła 1094,3 km w tym: magistralna: 62,1 km, rozdzielcza: 587,1 km przyłącza: 445,1 km [13].

Ujęcie wody Pietrasze-Wasilków, wybudowane w 1891 roku, jest najstarszym obiektem w Wodociągach Białostockich. Obecnie na rzece Supraśl znajdują się ujęcia: powierzchniowe i infiltracyjne (ujęcie brzegowe, 6 stawów infiltracyjno-retencyjnych, 18 studni pobierających wodę infiltracyjną z głębokości od 5 do 25 metrów) oraz ciąg uzdatniania wody infiltracyjnej (SUW Wasilków). Najważniejsze modernizacje technologii uzdatniania w tym obiekcie, to wprowadzenie ozonowania wody infiltracyjnej zamiast chlorowania wstępnego w 1997 roku i zastąpienie dezynfekcji chlorem gazowym przez dwutlenek chloru w 2004 roku [13].



Rys. 1. Budynek ozonowania wstępnego SUW Pietrasze [13]

Od 1987 roku ciąg uzdatniania wody powierzchniowej jest całkowicie realizowany w SUW Pietrasze (ok. 2 km od ujęcia wody i SUW Wasilków). Do najważniejszych modernizacji należą (rys. 4): wprowadzenie ozonowania wstępnego w miejsce utleniania chlorem w 2000 roku (rys. 1), modernizacja i pełna automatyzacja procesu dezynfekcji chlorem (2000 rok), pełna modernizacja bloku chemicznego w 2001 roku (rys. 2), budowa układu ozonowania pośredniego i filtrów węglowych w 2006 roku, etapowa modernizacja filtrów pospiesznych – wymiana starego drenażu na system TRITON i złoża na antracytowo-piaskowe w 2008 roku (rys. 3). W 2006 roku ciąg

wody infiltracyjnej (wydajność: 15000 m<sup>3</sup>/dobę) został połączony z ciągiem wody powierzchniowej (wydajność: 36000 m<sup>3</sup>/dobę) [13].



Rys. 2. Pulsator w SUW Pietrasze [13]



Rys. 3. Filtry grawitacyjne pospieszne w SUW Pietrasze [13]

Jakość wody wodociągowej w Białymstoku jest na bieżąco monitorowana przez wodociągowe Laboratorium Badania Wody, a także Powiatową oraz Wojewódzką Stację Sanitarno-Epidemiologiczną. Laboratorium wykonuje badania fizyczno-chemiczne i mikrobiologiczne próbek wody w zakresie monitoringu kontrolnego i przeglądowego zgodnie z zatwierdzonym systemem jakości prowadzonych badań, decyzją nr 57/D-I/HK/2014 z dnia 19.12.2014 r. wydaną przez Podlaskiego Państwowego Wojewódzkiego Inspektora Sanitarnego w Białymstoku. Decyzja jest

potwierdzeniem spełnienia wymagań aktualnie obowiązującej normy PN-EN ISO/IEC 17025 „Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących”.

## 2. METODYKA BADAŃ

Badania prowadzono w 2014 roku w miesiącach od stycznia do grudnia. W każdym z nich wykonano 10 cykli pomiarowych. Wyniki badań zostały udostępnione przez Laboratorium Badania Wody Wodociągów Białostockich. W próbkach wody powierzchniowej surowej i uzdatnionej zgodnie z podaną poniżej metodyką oznaczono [22, 23]:

- Amonowy jon ( $0,10 \text{ mg NH}_4^+/\text{dm}^3$ – $10,0 \text{ mg}/\text{dm}^3$ ) metoda spektrofotometryczna - PN-ISO 7150-1:2002
- Azotany ( $0,10 \text{ mg NO}_3/\text{dm}^3$ – $200 \text{ mgNO}_3/\text{dm}^3$ ) metoda spektrofotometryczna - PN-82/C-04576/08
- Azotyny ( $0,03 \text{ mg NO}_2/\text{dm}^3$ – $2 \text{ mgNO}_2/\text{dm}^3$ ) metoda spektrofotometryczna - PN-EN26777:1999
- Barwa ( $5 \text{ mg Pt}/\text{dm}^3$ – $350 \text{ mg Pt}/\text{dm}^3$ ) metoda spektrofotometryczna - PN-EN ISO 7887: 2012 Metoda C
- Chlorki ( $5,0 \text{ mg}/\text{dm}^3$ – $400 \text{ mg}/\text{dm}^3$ ) metoda miareczkowa- PN-ISO 9297: 1994
- Indeks nadmanganianowy ( $0,5 \text{ mg}/\text{dm}^3$ – $80 \text{ mg}/\text{dm}^3$ ) metoda miareczkowa - PN-EN ISO 8467: 2001
- Mangan ( $20 \text{ }\mu\text{g}/\text{dm}^3$ – $4000 \text{ }\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ) metoda spektrofotometryczna - PN-92/C-04590/03 dla próbek o zawartości żelaza < 500  $\mu\text{g}/\text{L}$
- Mangan ( $10 \text{ }\mu\text{g}/\text{dm}^3$ – $600 \text{ }\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ) metoda GFAAS - PN-EN ISO 15586: 2005
- Mętność ( $0,20 \text{ NTU}$ – $1000 \text{ NTU}$ ) metoda nefelometryczna - PN-EN ISO 7027: 2003 rozdz. 6
- Odczyn ( $4 \text{ pH}$ – $10 \text{ pH}$ ) metoda elektrometryczna- PN-EN ISO 10523: 2012 (E)
- Przewodność właściwa ( $100 \text{ }\mu\text{S}/\text{cm}$ – $3000 \text{ }\mu\text{S}/\text{cm}$ ) metoda konduktometryczna - PN-EN 27888: 1999
- Żelazo ( $20 \text{ }\mu\text{g}/\text{dm}^3$ – $25000 \text{ }\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ) metoda spektrofotometryczna - PN-ISO 6332: 2001
- Żelazo ( $20 \text{ }\mu\text{g}/\text{dm}^3$ – $250 \text{ }\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ) metoda GFAAS - PN-EN ISO 15586: 2005
- Żelazo ( $100 \text{ }\mu\text{g}/\text{dm}^3$ – $5000 \text{ }\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ) metoda FAAS- PRB-09 wyd. 1 z dn. 25.09.2014
- Tlen rozpuszczony ( $2,0 \text{ mg}/\text{dm}^3$ – $20,0 \text{ mg}/\text{dm}^3$ ) metoda elektrometryczna - PN-EN 25814: 1999
- Temperatura do  $25^\circ\text{C}$  [22]
- Liczba bakterii grupy coli (NPL) w  $100 \text{ cm}^3$  wody ( $0$ – $2000$ ) bakterii/ $100 \text{ cm}^3$  metoda enzymatyczna (Colilert) - PRB-14 wyd. 2 z dn. 06.10.2010

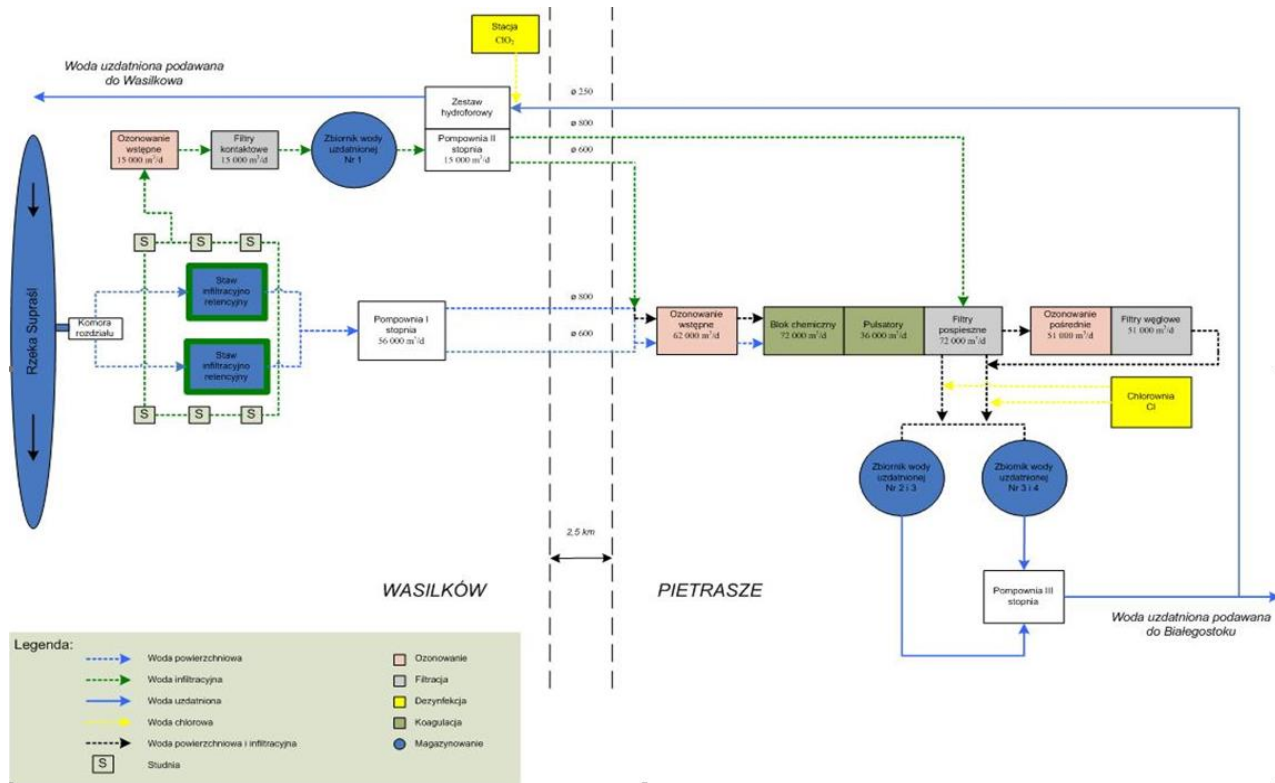
- Liczba bakterii grupy coli w 100 cm<sup>3</sup> wody (0–100) jtk/100 cm<sup>3</sup> metoda filtracji membranowej agar TTC z Tergitolem -PN-EN ISO 9308-1:2004+Ap1:2005+AC:2009
- Liczba Escherichia coli (NPL) w 100 cm<sup>3</sup> wody (0–2000) bakterii/100 cm<sup>3</sup> metoda enzymatyczna (Colilert)- PRB-14 wyd. 2 z dn. 06.10.2010
- Liczba Escherichia coli w 100 cm<sup>3</sup> wody (0–100) jtk/100 cm<sup>3</sup> metoda filtracji membranowej agar TTC z Tergitolem-PN-EN ISO 9308-1:2004+Ap1:2005+AC:2009
- Liczba Enterokoków kałowych (NPL) w 100 cm<sup>3</sup> wody (0–2000) bakterii/100 cm<sup>3</sup> metoda enzymatyczna (Enterolert)- PRB-14 wyd. 2 z dn. 06.10.2010.

Podane w tabelach 1 i 2 wyniki stanowią średnią z uzyskanych w miesięcznym cyklu badawczym.

### 3.WYNIKI BADAŃ

W tabeli 1 podano wyniki badań przeprowadzonych w próbkach wody surowej w poszczególnych miesiącach 2014 roku, natomiast w tabeli 2 w próbkach wody uzdatnionej w tym samym okresie czasowym. W tabeli 3 podano charakterystykę wody uzdatnionej w styczniu 2015 roku. Dane te podane zostały na stronie Wodociągów Białostockich ([www.wobi.pl](http://www.wobi.pl)).

Barwa wody powierzchniowej ujmowanej na potrzeby Białegostoku w 2014 roku zmieniała się w zakresie od 21,2 we wrześniu do 41,8 mg Pt/dm<sup>3</sup> w czerwcu. W analizowanym roku najwyższą mętność wody surowej (3,6 NTU) odnotowano w maju, natomiast najniższą (1,4 NTU) we wrześniu. Wartości te były zdecydowanie niższe od prezentowanych przez Pawełka i Grenda [19] oraz Adamczyka i Jachimowskiego [1], którzy analizowali ten parametr w wodach stanowiących źródło wody do spożycia dla Krakowa. Odczyn wody zmieniał się w przedziale od 7,7–8,5.



Rys. 4. Schemat technologiczny ujmowania i uzdatniania wody powierzchniowej i infiltracyjnej na SUW Pietrasze-Wasilków [13]



Tabela 1. Parametry surowej wody powierzchniowej [13]

Parametr	Jednostka	miesiąc w 2014 roku											
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
Temperatura	°C	1,2	0,8	4,2	9	15	16,8	20,6	18,6	12,8	8,5	3,1	1,1
Barwa	mg Pt/dm <sup>3</sup>	36,6	31,8	34,3	32,6	32,9	41,8	35	26,9	21,2	23,7	25,4	32,8
Mętność	NTU	2,9	3,5	3,1	3,4	3,6	3	2,5	2,1	1,4	2,3	2,9	2,9
Odczyn		7,7-8	7,7-8	7,9-8,2	8-8,3	8-8,5	7,9-8,4	7,9-8,3	7,9-8,1	8-8,1	7,9-8,2	8-8,1	7,8-8
Przewodność właściwa	µS/cm	384	363	360	371	370	363	370,6	385	391,5	393,8	395,8	403,3
Jon amonowy	mgNH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /dm <sup>3</sup>	0,16	0,19	0,13	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,17
Azotany	mg NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /dm <sup>3</sup>	5,8	5,8	5,3	4,2	3,2	2,3	1,1	1,7	1,7	4,1	5,7	6,4
Azotany	mgNO <sub>2</sub> <sup>-</sup> /dm <sup>3</sup>	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	0,05	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	0,04	0,07	0,05
Mangan	µg Mn/dm <sup>3</sup>	82,3	102,2	84,8	80	91,8	66,3	50	41,8	35,8	66	49,8	71,3
Żelazo ogólne	µg Fe/dm <sup>3</sup>	525	515	549	529	456	468	423	313	232	291	363	452
Indeks nadmanganianowy	mgO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	9,4	8,4	9,8	9,6	9,1	10,7	9,6	6,8	5,4	4,8	4,5	6,2
Bakterie grupy coli	jtk/100 cm <sup>3</sup>	2509	3415	589	612	1858	3018	5812	6048	1909	1582	1994	1450
Escherichia coli	NPL/100 cm <sup>3</sup>	891	608	103	44	53	79	34	37	15	25	51	388
Enterokoki	NPL/100 cm <sup>3</sup>	109	106	13	9	6	12	8	38	13	48	15	29
Tlen rozpuszczony	mgO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	11,4	11,6	10,9	11,5	11,4	n.b.	8	7,5	9,5	11,2	11,9	12,6

Przewodność właściwa surowej wody powierzchniowej była zbliżona i wynosiła od 360 (marzec) do 403,3 µS/cm (grudzień 2014). Najwyższe stężenia jonu amonowego w wodzie surowej wahające się od 0,16 do 0,19 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/dm<sup>3</sup> stwierdzono w okresie od stycznia do marca 2014 roku. Podobną wartość wskaźnika biochemicznego rozkładu organicznych związków azotowych wynoszącą 0,17 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/dm<sup>3</sup> odnotowano w grudniu 2014. W miesiącach od kwietnia do listopada stężenia jonu amonowego nie przekraczało 0,1 mgNH<sub>4</sub><sup>+</sup>/dm<sup>3</sup>. Zbliżone wartości tego parametru w wodach powierzchniowych podali Czaplicka-Kotas i in. [7] w wodach Jeziora Goczałkowickiego oraz Adamczyk i Jachimowski [1] w wodach z rzek Rudawa, Dłubnia, Sanka oraz Zbiornika Dobczyckiego. Stężenie azotanów w wodzie surowej wynosiło od 1,1 do 6,4 mgNO<sub>3</sub><sup>-</sup>·dm<sup>-3</sup>. Najwyższe stwierdzono w grudniu, a najniższe w lipcu 2014 roku (tab. 1). Uzyskane wyniki są niższe od podanych przez Pawełka i Grenda [19] oraz Adamczyka i Jachimowskiego [1].

Tabela 2. Parametry wody uzdatnionej [13]

Parametr	jednostka	miesiąc w 2014 roku											
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
Temperatura	°C	4,3	3,9	6,6	10,1	14,7	16,0	18,4	18,6	14,3	10,6	7,5	4,8
Barwa	mg Pt/dm <sup>3</sup>	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0
Mętność	NTU	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
Odczyn		7- 7,2	7- 7,3	7- 7,2	6,9- 7,3	7-7,3	6,7- 7,2	6,8- 7,1	6,9- 7,2	7,1- 7,3	7,1- 7,4	7,2- 7,5	7- 7,4
Przewodność właściwa	µS/cm	451	444	439	449	447	436	444	451	458	454	459	455
Amoniak	mg NH <sub>4</sub> /dm <sup>3</sup>	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Azotany	mg NO <sub>3</sub> /dm <sup>3</sup>	5,2	5,3	5,1	3,9	4,0	2,8	1,9	2,3	1,9	4,6	5,1	5,9
Azotyny	mg NO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
Mangan	µg Mn/dm <sup>3</sup>	<20	<20	<20	<20	<20	20	<20	<20	<20	<20	<20	<20
Żelazo ogólne	µg Fe/dm <sup>3</sup>	<20	<20	<20	<20	<20	20	<20	<20	<20	<20	<20	<20
Chlorki	mg Cl/dm <sup>3</sup>	10,9	10,6	9,2	8,8	8,9	9,0	9,3	8,8	9,2	11,0	10,9	9,9
Twardość ogólna	mgCaCO <sub>3</sub> /dm <sup>3</sup>	202	220	212	229	222	222	220	210	224	210	225	230
Indeks nadmanganianowy	mgO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	2,0	2,1	2,2	2,1	1,9	1,9	1,8	1,5	1,4	1,6	1,6	1,9
Bakterie grupy coli	jtk/100 cm <sup>3</sup>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Escherichia coli	NPL/100cm <sup>3</sup>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Enterokoki	NPL/100cm <sup>3</sup>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Najwyższe stężenie azotynów w wodzie surowej wynoszące 0,07 mg NO<sub>2</sub>·dm<sup>-3</sup> odnotowano w listopadzie 2014 roku. Było ono zbliżone do stwierdzonego przez Adamczyka i Jachimowskiego [1] w wodach Zbiornika Dobczyckiego. W pozostałych miesiącach stężenie azotanów III nie przekraczało 0,05 mg NO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>.

Najniższe stężenie Fe (232 µg Fe/dm<sup>3</sup>) i Mn (35,8 µg Mn/dm<sup>3</sup>) w surowej wodzie powierzchniowej odnotowano w miesiącu wrześniu. Najwyższe stężenie żelaza (549 µgFe/dm<sup>3</sup>) stwierdzono w marcu, zaś manganu (102,2 µg Mn/dm<sup>3</sup>) w lutym.

Indeks nadmanganianowy w surowej wodzie powierzchniowej zmieniał się od 4,5 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup> w listopadzie do 10,7 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup> w czerwcu (tab. 1). Najniższe stężenia tlenu rozpuszczonego w ujmowanej wodzie stwierdzono w lipcu, sierpniu i wrześniu, gdy wynosiło odpowiednio 8, 7,5 i 9,5 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>.

Odnutowano zdecydowane różnice ilościowe bakterii grupy coli w ujmowanej wodzie. Najwięcej (6048 jtk/100 cm<sup>3</sup>) stwierdzono w próbkach wody pobieranych w sierpniu, zaś najmniej (589 jtk/100 cm<sup>3</sup>) w marcu. Podczas styczniowych cykli badawczych stwierdzono w próbkach wody największe ilości bakterii z grup *Escherichia coli* (891 NPL/100 cm<sup>3</sup>) i *Enterokoki* (109 NPL/100 cm<sup>3</sup>).

Tabela 3. Wymagania dotyczące jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi na podstawie [22, 23]

Parametr	jednostka	Wartości wymagane [22, 23]	Wartości podane na www.wobi.pl w styczniu 2015 r.
Temperatura	°C	-	-
Barwa	mgPt/dm <sup>3</sup>	15	<5
Mętność	NTU	1	<0,2
Odczyn		6,5–9,5	7,1
Przewodność właściwa	μS/cm	2500	-
Amoniak	mg NH <sub>4+</sub> /dm <sup>3</sup>	0,5	<0,1
Azotany	mg NO <sub>3</sub> /dm <sup>3</sup>	50	6,4
Azotyny	mg NO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	0,5	<0,03
Mangan	μg Mn/dm <sup>3</sup>	50	<10
Żelazo ogólne	μg Fe/dm <sup>3</sup>	200	<20
Chlorki	mg Cl/dm <sup>3</sup>	250	10,6
Twardość ogólna	mg CaCO <sub>3</sub> /dm <sup>3</sup>	60–500	2,2
Indeks nadmanganianowy	mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	5	-
Bakterie grupy coli	jtk/100 cm <sup>3</sup>	0	-
Escherichia coli	NPL/100 cm <sup>3</sup>	0	-
Enterokoki	NPL/100 cm <sup>3</sup>	0	-

#### 4. WNIOSKI

Biorąc pod uwagę stężenia substancji zawartych w wodzie oraz ich wartości dopuszczalne określone w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z 20 kwietnia 2010 roku stwierdzono, że procesy zachodzące w SUW Pietrasze-Wasilków zachodzą z wysoką efektywnością. Układ uzdatniania wody pozwala na spełnienie wymagań określonych normami, a wartości parametrów w wodzie uzdatnionej są niższe od dopuszczalnych.

1. Wody powierzchniowe ujmowane na potrzeby Białegostoku charakteryzują się wysoką jakością w porównaniu do wód ujmowanych na potrzeby innych miast w Polsce.
2. Wyniki badań fizyczno - chemicznych i mikrobiologicznych potwierdzają uzyskiwanie głębokiego oczyszczania wody w stacji uzdatniania poprzez prowadzenie procesu ozonowania oraz zastosowanie filtrów pospiesznych (system TRITON oraz złoża antracytowo-piaskowe).
3. Znaczne zmniejszenie ilości manganu i żelaza ogólnego oraz całkowite pozbawienie wody nieprzyjemnego smaku i zapachu czyni jej jakość akceptowalną przez konsumenta.

Praca powstała w ramach realizacji pracy statutowej S/WBiIS/3/2014 oraz pracy własnej W/WBiIS/8/2015 w Katedrze Technologii w Inżynierii i Ochronie Środowiska Politechniki Białostockiej, a także dzięki uprzejmości i pomocy Wodociągów Białostockich Sp. z o.o.

## LITERATURA

- [1] ADAMCZYK W., JACHIMOWSKI A., *Wpływ składników biogenych na jakość i eutrofizację powierzchniowych wód płynących, stanowiących źródło wody pitnej Krakowa*, Żywność, Nauka, Technologia, Jakość, 2013, Vol. 91, No. 6, 175–190.
- [2] BERNER E.K., BERNER R.A., *The Global Water Cycle*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey 1987.
- [3] BOJAKOWSKA I., SOKOŁOWSKA G., *Charakterystyka geochemiczna aluwii głównych rzek Polski*, Prz. Geol., 1992, No. 1, 16–20.
- [4] BORODZIUK E., KAROLINCZAK B., *O wodzie którą pijemy*, Inżynieria Środowiska Młodym Okiem 2014.
- [5] BOROWIEC S., ZABŁOCKI Z., *Wpływ rolniczego użytkowania i okrywy roślinnej na stężenia azotanów w ciekach i odciekach drenarskich północno-zachodniej Polski*, Zesz. Probl. Post. Nauk Rol., 1996, Vol. 440, 19–25.
- [6] CZAJKA A., *Transport i sedymentacja materiału unoszonego w korycie Odry w Kotlinie Raciborskiej*, Prz. Geol., 2004, vol. 52, No. 11, 1081–1089.
- [7] CZAPLICKA-KOTAS A., ŚLUSARCZYK Z., PIĘTA M., SZOSTAK A., *Analiza zależności między wskaźnikami jakości wody w jeziorze Goczalkowickim w aspekcie zakwitów fitoplanktonu*, Ochrona Środowiska, 2012, Vol. 34, No. 1, 21–27.
- [8] DOLJIDO J.R., *Chemia wód powierzchniowych*, Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, Białystok 1995.
- [9] FILIPEK T., *Podstawy i skutki chemizacji agroekosystemów*, Wydawnictwo AR, Lublin 2002.
- [10] GIZIŃSKI A., FALKOWSKA E., *Hydrobiologia stosowana: ochrona wód powierzchniowych*, Wyższa Szkoła Humanistyczno-Ekonomiczna we Włocławku 2003.
- [11] GÓRNIAK A., ZIELIŃSKI P., *Wpływ lesistości zlewni na jakość wód rzecznych województwa białostockiego*, Prz. Nauk. z. 16 sesja II i III, Warszawa 1998, 231–241.
- [12] HELIOS-RYBICKA E., WARDAS M., *Metale ciężkie w dolinie Wisły i jej dopływów w rejonie Krakowa*, Prz. Geol., 1989, No. 6, 327–329.
- [13] <http://www.wobi.pl/> [ 22.01.2015 r.]
- [14] JÓZEFACIUK A., JÓZEFACIUK CZ., *Mechanizm i wskazówki metodyczne badania procesów erozji*, PIOŚ, Warszawa 1996.
- [15] KABATA-PENDIAS A., PENDIAS H., *Biogeochemia pierwiastków śladowych*, Wydawnictwo PWN, Warszawa 1999.
- [16] KOWAL A.L., *Oczyszczanie wody*, Wydawnictwo PWN, Warszawa-Wrocław 1997.
- [17] KOWAL A.L., ŚWIDERSKA-BRÓŹ M., *Oczyszczanie wody. Podstawy teoretyczne i technologiczne, procesy i urządzenia*, Wydawnictwo PWN, Warszawa 2009.
- [18] MAGREL L., *Uzdatnianie wody i oczyszczanie ścieków: urządzenia, procesy, metody*, Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, 2000.
- [19] PAWELEK J., GRENDA W., *Wpływ zbiornika retencyjnego na ujęciu z Rudawy na jakość wody przeznaczonej do zaopatrzenia Krakowa*, Ochrona Środowiska, 2011, Vol. 33, No. 4, 63–66.

- [20] PONDEL H., *Wpływ nawożenia mineralnego na chemiczne właściwości gleb oraz na wody glebo-wo-gruntowe i powierzchniowe*, [w:] Wybrane zagadnienia związane z chemicznym zanieczyszczeniem gleb, pod red. A. KABATA-PENDIAS, Wydawnictwo PWN, 1989, 11–39.
- [21] RAUBA E., *Koszty operatorów usług wodnych w Polsce*, w: *Materiały do studiowania ekonomiki zaopatrzenia w wodę i ochrony wód*, Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, Białystok 2008.
- [22] ROZPORZĄDZENIE MINISTRA ŚRODOWISKA z 27 listopada 2002r. (Dz.U. 2002 Nr. 204 poz. 1728) Wymagania jakim powinny odpowiadać kategorie jakości wody A1-A3.
- [23] ROZPORZĄDZENIE MINISTRA ZDROWIA z dnia 20 kwietnia 2010 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi.
- [24] STARMACH K., WRÓBEL S., PASTERNAK K., *Hydrobiologia: limnologia*, Wydawnictwo PWN, Warszawa 1976.
- [25] WACŁAWSKI M., *Geologia inżynierska i hydrogeologia*, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków 1995.
- [26] WILGAT T., *Ochrona zasobów wodnych Polski*, Wydawnictwo PWN, Warszawa-Łódź 1984.
- [27] WRÓBEL S., *Ekochemia wód śródlądowych. [W]: Ekologia wód śródlądowych*, Wydawnictwo PWN, Warszawa 1988, 139–186.

#### EVALUATION OF THE WORK EFFECTIVENESS OF WATER TREATMENT STATION IN BIAŁYSTOK

The article describes the surface waters as a source of drinking water for Białystok and the methods and processes used at the water treatment plant Wasilków-Pietrasze. It also presents WTP modernization steps. Analyzed samples of raw water and treated water collected in each months of 2014 year. In the months from January to December was studied physical - chemical and microbiological parameters of the water. The frequency of testing was 10 times a month. The aim of the study was to evaluate the effectiveness of water treatment methods and the quality of treated water.

Karolina ROSIKOŃ, Małgorzata KACPRZAK\*

## **WPLYW NAWOŻENIA NA ZAWARTOŚĆ WYBRANYCH PIERWIASTKÓW (S, Cl, Na i K) W BIOMASIE MISKANTA OLBRZYMIEGO I MOZGI TRZCINOWATEJ**

Celem pracy było zbadanie wpływu modyfikacji nawożenia na zawartość chloru, siarki, sodu i potasu w biomacie dwóch gatunków roślin energetycznych – miskanta olbrzymiego i mozgi trzcinowatej. Jako substrat nawozowy zastosowano dwa rodzaje osadów ściekowych: komunalne (OW) i przemysłowe (OJ) oraz nawóz azotowy – mocznik (M), który wprowadzono dolistnie w II roku prowadzenia doświadczenia. Biomase roślin pobierano po zakończeniu każdego okresu wegetacyjnego i oznaczano w niej stężenie wyżej wymienionych pierwiastków.

Na podstawie uzyskanych wyników badań stwierdzono, że nawożenie głównie organiczne wpływa na zwiększenie zawartości S, Cl, Na i K pierwiastków odpowiadających za zużycie kotłów do spalania biomasy. Ponadto, zaobserwowano, że nawożenie mocznikiem przyczynia się do obniżenia zawartości chloru w biomacie mozgi trzcinowatej. Takiej zależności nie odnotowano w przypadku miskanta olbrzymiego.

### **1. WPROWADZENIE**

Na całym świecie obserwuje się ciągły wzrost zapotrzebowania na energię. Obecnie jest ono pokrywane przede wszystkim poprzez spalanie paliw kopalnych tj. węgla kamiennego, węgla brunatnego, gazu ziemnego, ropy naftowej. Jednak ciągle wyczerpywanie się konwencjonalnych źródeł energii, a także sukcesywnie rosnące ceny ropy naftowej sugerują aby poszukiwać innych rozwiązań energetycznych – alternatywnych źródeł energii. Dodatkowo ważny staje się także aspekt środowiskowy, ponieważ wraz ze wzrostem świadomości ekologicznej coraz częściej brane jest pod uwagę to, jaki wpływ na środowisko ma to co zostanie spalane. Produkcja energii związana jest nieodłącznie z procesem spalania, który prowadzi do wytworzenia wielu produktów

---

\* Politechnika Częstochowska, Instytut Inżynierii Środowiska, ul. Brzeźnicka 60a, 42-200 Częstochowa, k.rosikon@is.pcz.pl.

ubocznych: dwutlenku węgla, tlenków azotu, tlenków siarki, a także pyłów i popiołów, które niewątpliwie mogą stanowić poważne zagrożenie ekologiczne. Dlatego też, w ostatnich latach większą uwagę przywiązuje się do odnawialnych źródeł energii tzw. OZE, do których zalicza się energię wiatru, wody, słońca, geotermalną, a także tą pochodzącą z biomasy roślin energetycznych [7, 9, 11, 12].

Jednym z najstarszych i budzących największe zainteresowanie odnawialnym źródłem energii jest biomasa. Jest to potencjalnie największe źródło energii mające swoje zasoby na całym świecie. Warto też zauważyć, że energia pochodząca z biomasy jest mniej zawodna niż energia słońca czy wiatru. Największą zaletą biomasy jest zerowy bilans dwutlenku węgla powstający podczas spalania jej zasobów. Ponadto, spalanie biomasy nie powoduje powstawania aż tak dużej emisji tlenków azotu, siarki czy także tlenku węgla, w porównaniu do spalania paliw kopalnych [2, 6].

Wybór roślin na cele energetyczne zależy w dużej mierze od sprawności energetycznej, czyli stosunku energii zawartej w biomacie do energii potrzebnej na jej wytworzenie. Z dotychczasowych badań wynika, że największą wydajność energetyczną, w warunkach naszego kraju, wykazują rośliny wieloletnie do których zalicza się wierzbę energetyczną, miskanta olbrzymiego, topolę, ślazuwca pensylwańskiego, a także niektóre trawy np. mozgę trzcinowatą. Nie wymagają one corocznego prowadzenia intensywnych zabiegów agrotechnicznych, a mogą stanowić źródło znacznych ilości biomasy [10]. Jednak dla odbiorcy energii pochodzącej z biomasy, obok stałej podaży surowca ważna jest także jej jakość, określana zawartością różnych pierwiastków.

Regularne pozyskiwanie energii z biomasy roślin wieloletnich stwarza szereg różnego rodzaju trudności i problemów. Biomasa roślin wieloletnich posiada stosunkowo duży udział siarki, chloru, sodu i potasu, które mają negatywny wpływ na eksploatację kotłów energetycznych (potencjalne zagrożenie korozją chlorkową). Spalanie takiej biomasy bądź jej współspalanie z węglem w kotłach energetycznych zainstalowanych w ciepłowniach i elektrociepłowniach jest m.in. źródłem nie tylko znacznej emisji tlenków azotu i siarki, ale i takiego gazowego produktu, jak chlorowodór, a chlorki metali alkalicznych obniżają temperaturę topnienia popiołu [13].

Na zawartość pierwiastków w biomacie mają wpływ cechy uwarunkowane genetycznie, które w pewnym stopniu modyfikowane są warunkami środowiskowymi takimi jak właściwości gleby (zasobność, pH), przebieg pogody (opady), a także zabiegami agrotechnicznymi – głównie nawożeniem [4].

W niniejszej pracy oceniono wpływ nawożenia na zawartość wybranych pierwiastków, tj. S, Cl, Na i K w biomacie miskanta olbrzymiego i mozgi trzcinowatej.

## 2. MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

### 2.1. DOŚWIADCZENIE KONTENEROWE

W doświadczeniu kontenerowym wykorzystano 12 kontenerów o pojemności 240 dm<sup>3</sup> każdy. Wszystkie kontenery wyposażono w drenaż i system wężyków umożliwiający pobór roztworu glebowego. W każdym kontenerze znajdowała się gleba pochodząca z terenów oddziaływania Huty Częstochowa. Wykonana analiza składu granulometrycznego wykazała, że ze względu na zawartość części szkieletowych w granicach 15–35%, według kryteriów opracowanych przez Polskie Towarzystwo Gleboznawcze, zalicza się ją do utworów średnio szkieletowych, a dokładnie do glin piaszczystych średnio żwirowych. Fizyczno-chemiczną charakterystykę gleby przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Charakterystyka gleby użytej w doświadczeniu

Parametr	Jednostka	Wartość
pH w H <sub>2</sub> O	-	7,88
pH w 1M KCl	-	7,4
CEC (pojemność wymienna kationów)	cmol/kg s.m.	19 ± 0,14
TOC (całkowity węgiel organiczny)	mg/kg s.m.	17450 ± 0,95
Azot całkowity	mg/kg s.m.	481 ± 4,9
Fosfor przyswajalny	mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> kg <sup>-1</sup> d.m.	15 ± 1,4
Cd	mg/kg s.m.	0,927 ± 0,09
Cr	mg/kg s.m.	26,32 ± 2,83
Cu	mg/kg s.m.	29,44 ± 0,01
Ni	mg/kg s.m.	16,81 ± 1,7
Pb	mg/kg s.m.	46,57 ± 5,25
Zn	mg/kg s.m.	112,0 ± 9,83

Wierzchnią warstwę gleby z 8 kontenerów nawieziono osadami ściekowymi. Dawkę osadów ściekowych wynoszącą 45Mg/ha/3lata określono zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 13 lipca 2010 roku w sprawie komunalnych osadów ściekowych. W pierwszych 4 kontenerach warstwę orną gleby wymieszano z komunalnymi osadami ściekowymi (OW), natomiast w kolejnych 4 z osadami ściekowymi pochodzącymi z oczyszczalni ścieków przemysłowych (OJ). Pozostałe 4 kontenery stanowiły kontrole. Po 2 tygodniach ustalania się równowagi geochemicznej do 6 kontenerów wsadzono sadzonki miskanta olbrzymiego (5 sadzonek na kontener), z kolei do kolejnych 6 wysiano nasiona mozgi trzcinowatej (w ilości 20 kg/ha).



W drugim okresie wegetacyjnym roślin wprowadzono dolistnie nawożenie azotowe (M). Zastosowano mocznik zawierający 46% azotu całkowitego. Rośliny nawożono (pięć razy w ciągu całego okresu wegetacyjnego) dawką nawozu wynoszącą 60 kg N/ha dla miskanta olbrzymiego oraz 80 kg N/ha dla mozgi trzcinowatej.

Doświadczenie kontenerowe prowadzone było w warunkach półnaturalnych przez 3 okresy wegetacyjne i zostało zakończone w listopadzie 2013 roku.

## 2.2. METODYKA BADAŃ

Materiał badawczy stanowiła biomasa roślin pobrana z 12 kontenerów. Próbki biomasy pobierano po zakończeniu okresu wegetacyjnego roślin. Części nadziemne roślin ścięto 10 cm nad powierzchnią gleby. Następnie rośliny policzono, zmierzono i zważono oraz pozostawiono do wysuszenia. Wysuszona biomasa została następnie rozdrobniona w młynku laboratoryjnym i poddana analizom fizyczno-chemicznym.

Zawartość siarki oznaczono za pomocą automatycznego analizatora LECO Tru-Spec S według polskiej normy PN-G-04584:2001P. Analiza polegała na spalaniu naważki biomasy w temperaturze 1623K i określeniu ilości powstałego podczas spalania  $SO_2$  na podstawie adsorpcji promieniowania podczerwonego. Zawartość chloru w biomacie roślin oznaczono zgodnie z polską normą PN-ISO-587:2000. Próbkę biomasy będącą w bezpośrednim kontakcie z mieszaniną Eschki spalono w atmosferze utleniającej w celu usunięcia substancji palnej i przeprowadzenia chloru w chlorki alkaiczne. Utworzone chlorki ekstrahowano kwasem azotowym (V) i oznaczono metodą Mohra. Stężenie sodu i potasu w próbkach biomasy oznaczono na analizatorze ICP AES zgodnie z normą PN-ISO-11042:2001 po uprzednim zmineralizowaniu próbek w ultra czystym kwasie azotowym za pomocą urządzenia SpeedWave MWS-2 Berghof według normy PN-ISO-11047:2001.

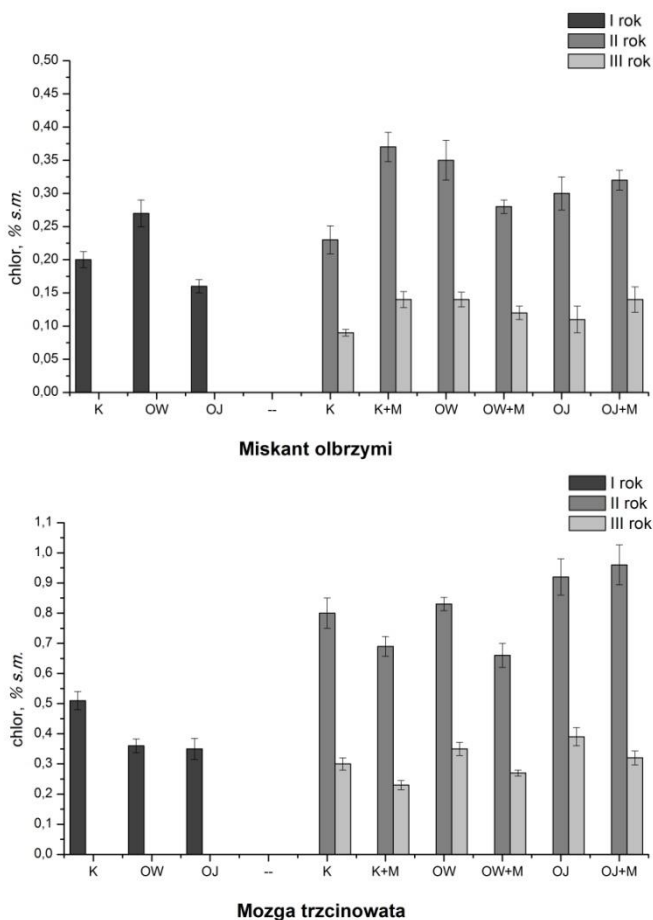
## 3. WYNIKI I DYSKUSJA

### 3.1. WPLYW NAWOŻENIA NA ZAWARTOŚĆ CHLORU W BIOMASIE

Jednym z pierwiastków zawartych w biomacie, który oddziałuje szkodliwie zarówno na środowisko naturalne, jak i na instalacje technologiczne, stosowane do spalania lub współspalania biomasy stałej, jest chlor. Chlor występuje głównie w postaci rozpuszczalnych chlorków, głównie sodu, potasu, magnezu i wapnia, zaabsorbowanych przez rośliny z gleby [1]. Wysoka zawartość chloru w biomacie może negatywnie wpływać na korozyjność kotłów energetycznych [8].

Zawartość chloru w biomacie miskanta olbrzymiego wahała się w zakresie od 0,11% s.m. do 0,37% s.m. (rys.1). W I roku procesu nawożenia osadami komunalnymi (OW) spowodowało wzrost stężenia chloru w biomacie, natomiast odwrotną sytuację zaobserwowano po nawożeniu gleby osadami przemysłowymi (OJ). Po wprowa-

dzeniu nawożenia mocznikiem nie odnotowano jednoznacznego jego wpływu na zawartość chloru w biomacie miskanta.

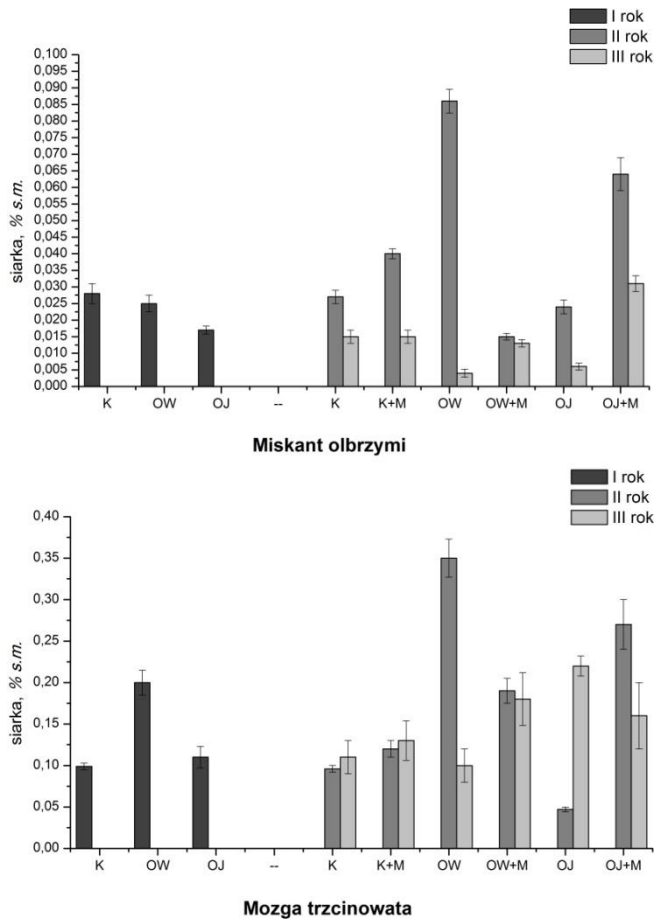


Rys. 1. Zawartość chloru w biomacie miskanta olbrzymiego i mozgi trzcinowatej w różnych kombinacjach nawożenia (K-kontrola, OW-osady komunalne, OJ-osady przemysłowe, M-mocznik)

Mozga trzcinowata charakteryzowała się wyższą zawartością chloru niż miskant olbrzymi (rys.1). Stężenie tego pierwiastka w biomacie mozgi w ciągu całego procesu zawiera się w przedziale od 0,23% s.m. do 0,96% s.m. Dodatek osadów ściekowych do gleby wpływa korzystnie na obniżenie zawartości chloru w biomacie. W II i III roku prowadzenia procesu zaobserwowano podobną zależność jak w przypadku miskanta olbrzymiego – w II roku nastąpił wzrost zawartości chloru, natomiast w III roku zaobserwowano spadek jego stężenia. Jednakże, dodatek nawozu azotowego, tj. mocznika wpływa na obniżenie stężenia tego pierwiastka w biomacie mozgi.

## 3.2. WPLYW NAWOŻENIA NA ZAWARTOŚĆ SIARKI W BIOMASIE

Siarka należy do makroelementów, a więc pierwiastków niezbędnych dla wzrostu i prawidłowego rozwoju roślin. Jest ona pierwiastkiem pokarmowym. Dostępność siarki ma wpływ na plonowanie i wartość technologiczną roślin. Udział gramowy siarki w paliwie ma bezpośrednie przełożenie na emisję ditlenku siarki  $SO_2$ , a więc i na konieczny poziom skuteczności odsiarczania spalin, a także – podobnie jak metale alkaliczne (Ca, K, Na) i chlor – na zachowanie się popiołu i jego osadzanie się na powierzchniach wymiany ciepła (głównie przegrzewaczy i ekonomizerów) [13].



Rys. 2. Zawartość siarki w biomasie miskanta olbrzymiego i mozgi trzcinowatej w różnych kombinacjach nawożenia (K-kontrola, OW-osady komunalne, OJ-osady przemysłowe, M-mocznik)

Stężenie siarki w biomasie miskanta olbrzymiego jest niewielkie i waha się od 0,004% s.m. do 0,086% s.m. w ciągu całego doświadczenia (rys. 2). Samo nawożenie

organiczne wpływa na obniżenie zawartości siarki w biomacie. Po wprowadzeniu nawożenia azotowego w II roku procesu zaobserwowano wzrost lub spadek stężenia siarki w biomacie w zależności od modyfikacji nawożenia - OW+M, czy OJ+M. Natomiast w III roku procesu zastosowana modyfikacja nawożenia wpłynęła na wzrost stężenia siarki w biomacie miskanta.

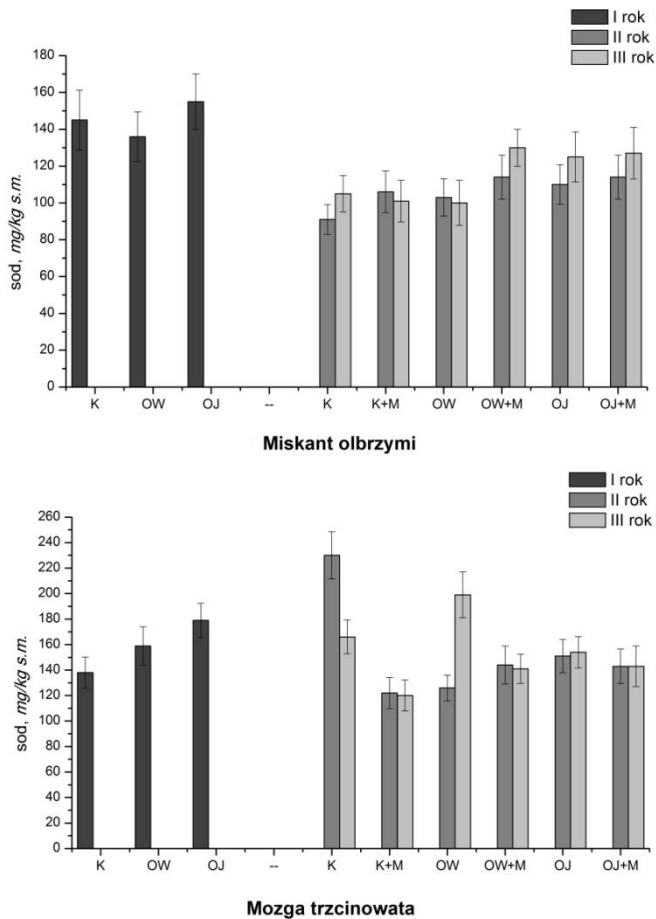
Podobnie jak w przypadku chloru mozga trzcinowata charakteryzowała się większą zawartością siarki niż miskant olbrzymi (rys. 2). Stężenie tego pierwiastka w biomacie mozgi wahało się od 0,047% s.m. do 0,35% s.m. Zastosowanie nawożenia organicznego w postaci osadów ściekowych wpłynęło na wzrost stężenia siarki. Jednak modyfikacja nawożenia z mocznikiem nie wpłynęła jednoznacznie na zawartość siarki zarówno w II jak i w III roku prowadzenia badań.

### 3.3. WPŁYW NAWOŻENIA NA ZAWARTOŚĆ SODU W BIOMASIE

W ocenie zagrożenia korozją chlorkową bardzo duże znaczenie ma jakość biomasy pod względem zawartości w niej sodu, a także potasu. Obok chloru i siarki stanowią one podstawę do określenia paliwowego wskaźnika korozji chlorkowej [3, 5].

Stężenie sodu w biomacie miskanta olbrzymiego zawierało się w zakresie od 91 mg/kg s.m. do 155 mg/kg s.m. (rys.3). Nawożenie osadami ściekowymi wpłynęło zarówno na obniżenie (OW), jak i na wzrost (OJ) stężenia sodu w biomacie miskanta olbrzymiego. W kolejnych latach prowadzenia doświadczenia zaobserwowano obniżenie jego stężenia w stosunku do I roku, jednak pozostawało ono na zbliżonym poziomie. Natomiast wprowadzenie nawożenia azotowego spowodowało wzrost zawartości sodu w biomacie w odniesieniu do prób nawożonych jedynie osadami ściekowymi.

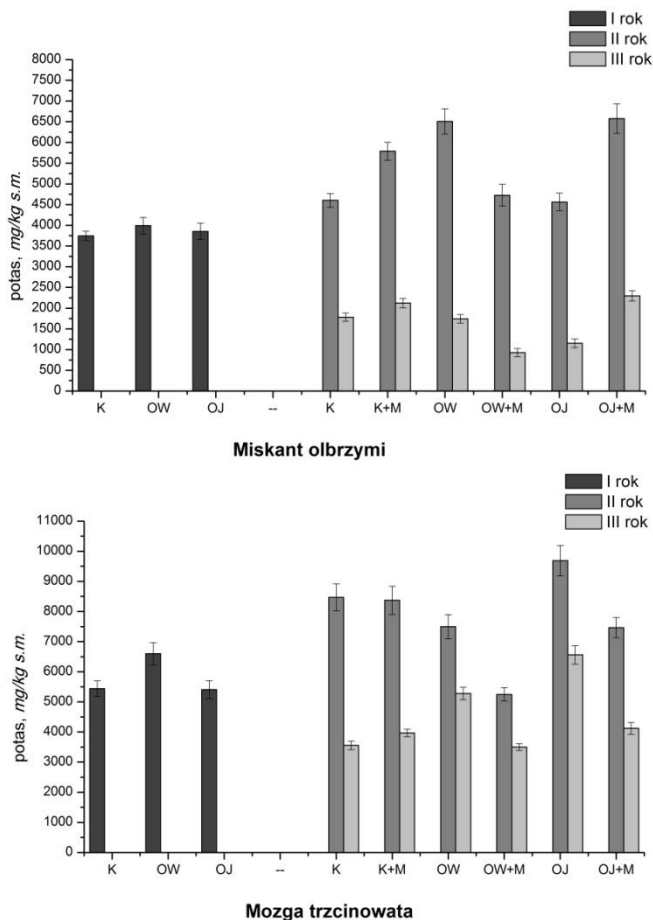
W biomacie mozgi trzcinowatej zawartość sodu wahała się od 120 mg/kg s.m. do 230 mg/kg s.m. (rys. 3). Dodane do gleby osady ściekowe wpłynęły na zwiększenie stężenia sodu w biomacie tej rośliny. Z kolei w kolejnych latach doświadczenia modyfikacja nawożenia organicznego z azotowym wpłynęła na obniżenie zawartości sodu w biomacie mozgi.



Rys. 3. Zawartość sodu w biomacie miskanta olbrzymiego i mozgi trzcinowatej w różnych kombinacjach nawożenia (K-kontrola, OW-osady komunalne, OJ-osady przemysłowe, M-mocznik)

#### 3.4. WPŁYW NAWOŻENIA NA ZAWARTOŚĆ POTASU W BIOMASIE

W biomacie miskanta olbrzymiego stężenie potasu zmieniało się w szerokim zakresie od 927 mg/kg s.m. do 6577 mg/kg s.m. (rys. 4). Nawożenie organiczne wpłynęło na niewielki wzrost stężenia potasu w biomacie miskanta olbrzymiego. W II roku procesu zaobserwowano wzrost stężenia zawartości tego pierwiastka w biomacie we wszystkich kombinacjach nawożenia, z kolei w III roku odnotowano spadek. Modyfikacja nawożenia (organiczne + azotowe) nie wpłynęła jednoznacznie na stężenie potasu w biomacie miskanta.



Rys. 4. Zawartość potasu w biomase miskanta olbrzymiego i mozgi trzciniowatej w różnych kombinacjach nawożenia (K-kontrola, OW-osady komunalne, OJ-osady przemysłowe, M-mocznik)

W przypadku mozgi trzciniowatej, w której zawartość potasu wahała się od 3501 mg/kg s.m. do 9688 mg/kg s.m., w zależności od rodzaju osadów ściekowych, nawożenie organiczne wpłynęło na wzrost (OW) lub na spadek (OJ) stężenia potasu w jej biomase. W kolejnych latach zaobserwowano, iż zastosowana modyfikacja nawożeniowa (organiczne + azotowe) wpłynęła na obniżenie zawartości potasu w biomase mozgi.

#### 4. WNIOSKI

1. Zaobserwowano, że pod względem jakości biomasy determinowanej parametrami odpowiadającymi za zużycie kotłów do spalania biomasy (S, Cl, Na, K), nawożenie głównie organiczne może przyczynić się do wzrostu zawartości tych pierwiastków w roślinach.
2. Miskant olbrzymi wykazał się mniejszą tendencją do gromadzenia pierwiastków (S, Cl, Na, K) niż mozga trzcinowata.
3. Nawożenie mocznikiem przyczyniło się do obniżenia stężenia chloru w biomasie mozgi trzcinowatej. Tendencji takiej nie odnotowano w przypadku miskanta olbrzymiego.
4. Odnotowano, że stężenie siarki w biomasie miskanta olbrzymiego jest niewielkie w porównaniu z jego zawartością w biomasie mozgi trzcinowatej.

*Praca finansowana w ramach badań statutowych BS-PB-401/304/11.*

*Autorka Karolina Rosikoń w latach 2011-2013 była stypendystką programu DoktorIS - Program Stypendialny na rzecz innowacyjnego Śląska współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego.*

#### LITERATURA

- [1] BĄTOREK-GIESA N., JAGUSTYN B., *Zawartość chloru w biomasie stalej stosowanej do celów energetycznych*, Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych, 2009, Vol. 40, 396–401.
- [2] BERNDES G., HOOGWYJK M., VAN DER BROEK, *The contribution of biomass in the future global energy supply a review of 17 studies*, Biomass and Bioenergy, 2003, Vol. 25, 1–28.
- [3] BLOMBERG T., *Which are the right test conditions for the simulation of high temperature alkali corrosion in biomass combustion*, Materials and Corrosion, 2006, Vol. 57, 170–175.
- [4] BORKOWSKA H., LIPIŃSKI W., *Zawartość wybranych pierwiastków w biomasie kilku gatunków roślin energetycznych*, Acta Agrophysica, 2007, Vol. 10, 287–292.
- [5] BORN M., *Cause and risk evaluation for high-temperature chlorine corrosion*, VGB PowerTech, 2005, Vol. 5, 107–111.
- [6] ERISSON K., NILSSON L.J., *Assessment of the potential biomass a supply in Europe using a resources focused approach*, Biomass and Bioenergy, 2006, Vol. 30, 1–15.
- [7] FABER A., *Przyrodnicze skutki upraw roślin energetycznych*, Studia i Raporty IUNG-PIB, 2008, zeszyt 11, 43–51.
- [8] GIERASIMCZUK A., LEWANDOWSKI W., JORDAN A., *Możliwości wykorzystania biomasy do celów energetycznych*, Energetyka i Ekologia, 2009, Vol. 10, 707–714.
- [9] GRZYBEK A., *Zapotrzebowanie na biomasę i strategię jej energetycznego wykorzystania*, Studia i Raporty IUNG-PIB, 2008, zeszyt 11, 9–23.
- [10] JADCZYSZYN J., FABER A., ZALIWSKI A., *Wyznaczanie obszarów potencjalnie przydatnych do uprawy wierzby i ślazuwca pensylwańskiego na cele energetyczne w Polsce*, Studia i Raporty IUNG-PIB, 2008, zeszyt 11, 55–66.
- [11] JANOWICZ L., *Biomasa w Polsce*, Energetyka i Ekologia, 2006, Vol. 8, 601–604.

- [12] JEŻOWSKI S., *Rośliny energetyczne – ogólna charakterystyka, uwarunkowania fizjologiczne i znaczenie w produkcji ekobiopaliwa*, Postęp Nauk Rolniczych, 2001, 2, 19–27.
- [13] KRÓL D., ŁACH J., POSKROBKO S., *O niektórych problemach związanych z wykorzystaniem biomasy nieleśnej w energetyce*, Energetyka i Ekologia, 2010, Vol. 1, 53–62.

EFFECT OF FERTILIZATION ON CONTENT SELECTED ELEMENTS (S, Cl, Na and K)  
IN MISCANTHUS AND REED CANARY GRASS BIOMASS

The aim of this study was to investigate the effect of modification of fertilization on the content of chlorine, sulfur, sodium and potassium in the biomass energy plant two species - miscanthus and reed canary grass. As substrate fertilizer uses two types of sludge: municipal (ow) and industrial (oj) and nitrogen fertilizer - urea (m), which was introduced by the leaves in the second year of the experiment. Plant biomass is collected at the end of each growing period and assayed for the concentration of the above-mentioned elements. Based on the obtained results it was found that mostly organic fertilization increases the content of s, cl, na and k elements responsible for the consumption of biomass boilers. In addition, it was observed that urea fertilization contributes to the reduction of the chlorine content in the biomass of reed canary grass. No gender difference was observed in the case of giant miscanthus.



Katarzyna RUCKA, Małgorzata BALBIERZ\*

## **OCZYSZCZANIE ŚCIEKÓW PRZEMYSŁOWYCH O DUŻEJ ZAWARTOŚCI OLEJÓW NA ZŁOŻU BIOLOGICZNYM**

Przedstawiono wyniki laboratoryjnych badań technologicznych oczyszczania ścieków przemysłowych na złożu biologicznym. Ścieki poddawane oczyszczaniu na złożu stanowiły mieszaniny wodno-olejowe pochodzące z separatorów substancji ropopochodnych, wstępnie oczyszczone chemicznie w oczyszczalni ścieków przemysłowych. Badania prowadzono w laboratoryjnym układzie doświadczalnym. Stwierdzono ok. 50%-70% skuteczność obniżki ChZT i BZT<sub>5</sub> podczas oczyszczania ścieków na złożu biologicznym średnioobciążonym.

### **1. CEL I ZAKRES BADAŃ**

Celem badań było określenie skuteczności usuwania zanieczyszczeń ze ścieków stanowiących mieszaniny wodno-olejowe podczas biologicznego oczyszczania ścieków na złożu biologicznym. Wyniki badań wykorzystane zostaną do opracowania wytycznych do modernizacji jednej z działających na Dolnym Śląsku oczyszczalni ścieków przemysłowych.

Zakres opracowania obejmuje:

1. Badania technologiczne oczyszczania ścieków z oczyszczalni ścieków przemysłowych (po oczyszczeniu chemicznym) na złożu biologicznym w skali laboratoryjnej.
2. Wyznaczenie podstawowych parametrów technologicznych biologicznego oczyszczania ścieków na złożu biologicznym.

Ścieki przemysłowe stanowiące mieszaniny wodno-olejowe pochodzące z separatorów substancji ropopochodnych różnią się od ścieków bytowych. Oprócz typowych zanieczyszczeń występujących w ściekach bytowych, zawierają zanieczyszczenia specyficzne, wynikające z profilu produkcji oraz technologii stosowanej

---

\* Politechnika Wrocławska, Wydział Inżynierii Środowiska, Katedra Technologii Oczyszczania Wody i Ścieków. Wyb. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, katarzyna.rucka@pwr.edu.pl.

w zakładach, w których zainstalowane są separatory. Stężenia zanieczyszczeń mogą być wielokrotnie wyższe niż w ściekach bytowych. Z tego względu przed wprowadzeniem tego typu ścieków przemysłowych do kanalizacji komunalnej konieczne jest ich podczyszczenie.

Dopuszczalny skład ścieków przemysłowych wprowadzanych do kanalizacji określa Rozporządzenie Ministra Budownictwa z dnia 14 lipca 2006 r. w sprawie sposobu realizacji obowiązków dostawców ścieków przemysłowych oraz warunków wprowadzania ścieków do urządzeń kanalizacyjnych [1].

W przypadku ścieków z separatorów substancji ropopochodnych za charakterystyczne zanieczyszczenia specyficzne z pewnością uważane mogą być biodegradowalne związki organiczne, tłuszcze, węglowodory ropopochodne oraz zawiesiny.

Modernizowana oczyszczalnia ścieków oczyszczać będzie docelowo ok. 100 m<sup>3</sup>/d ścieków pochodzących z separatorów substancji ropopochodnych oraz innych mieszanin wodno-olejowych. Ścieki te będą podczyszczone chemicznie w I stopniu oczyszczania, a następnie oczyszczane biologicznie na złożach.

Odpywające z instalacji podczyszczającej ścieki kierowane będą do miejskiej sieci kanalizacyjnej i oczyszczane w gminnej oczyszczalni ścieków komunalnych.

## 2. BADANIA TECHNOLOGICZNE

### 2.1. OPIS UKŁADU BADAWCZEGO

Badania prowadzono w układzie laboratoryjnym, składającym się ze złoża biologicznego z wypełnieniem z tłucznia granitowego, współpracującego z osadnikiem wtórnym. Ścieki surowe pompowano ze zbiornika pompą perystaltyczną o stałej wydajności, recyrkulację ścieków z osadnika na złożo zapewniała strumienica wodno-powietrzna. Wymiary złoża były następujące:

- średnica złoża: 8,7 cm,
- wysokość złoża: 90 cm,
- powierzchnia rzutu złoża: 0,59 dm<sup>2</sup>,
- objętość złoża: 5,34 dm<sup>3</sup>.

Parametry technologiczne złoża podczas badań zasadniczych:

• obciążenie hydrauliczne powierzchni rzutu złoża:  $O_h = 6,1 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{d}$  (bez recyrkulacji),

• recyrkulacja ścieków:  $2,4 \text{ dm}^3/\text{d} = 1600\% Q$ ,

• obciążenie ładunkiem zanieczyszczeń organicznych objętości złoża:

$O_L = \text{ok. } 1,5\text{--}4,9 \text{ kg ChZT}/\text{m}^3\text{d}$

$O_L = \text{ok. } 0,2\text{--}1,5 \text{ kg BZT}_5/\text{m}^3\text{d}$ .

Przeprowadzono dwie serie badań: badania wstępne oraz badania zasadnicze.

## 2.2. BADANIA WSTĘPNE

Celem badań wstępnych było wpracowanie złoża – wytworzenie na powierzchni wypełnienia złoża błony biologicznej, zasiedlonej mikroorganizmami zdolnymi do rozkładu zanieczyszczeń zawartych w poddawanych oczyszczaniu ściekach. ChZT ścieków (podczyszczonych chemicznie) dostarczonych do laboratorium Politechniki Wrocławskiej wynosiło ok. 12000–16000 g O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>.

Ścieki rozcieńczano wodą wodociągową w stosunku ok. 1:10 i podawano na złożo w obiegu zamkniętym (zbiornik ścieków surowych-złożo biologiczne-zbiornik ścieków surowych) przy wyłączonej recyrkulacji.

Pompa podająca ścieki pracowała z wydajnością 45 dm<sup>3</sup>/d (O<sub>h</sub> = 76 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>d). Temperatura prowadzenia procesu wynosiła ok. 20 °C. Pojemność zbiornika ścieków wynosiła 10 dm<sup>3</sup>.

Co kilka dni oznaczano ChZT ścieków. Po uzyskaniu ChZT ścieków o około 50–70% ChZT początkowego zwiększano stężenie początkowe ścieków w zbiorniku do ok. 3000–5000 g O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> przez dodanie odpowiedniej ilości stężonych ścieków przemysłowych zmieszanych w odpowiedniej proporcji z wodą wodociągową. Badania wstępne trwały około 6 miesięcy.

## 2.3. BADANIA ZASADNICZE

Badania prowadzono w układzie przepływowym z włączoną recyrkulacją ścieków z osadnika wtórnego. Złożo zasilane było ściekami przygotowywanymi na bazie dostarczanych z oczyszczalni podczyszczonych chemicznie ścieków przemysłowych i wody wodociągowej mieszanych w odpowiedniej proporcji tak, aby ChZT ścieków wynosiło ok. 2500–7000 g O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>. Temperatura prowadzenia procesu wynosiła ok. 20 °C. Badania zasadnicze trwały ok. 2,5 miesiąca.

Zarówno w badaniach wstępnych jak i zasadniczych, w celu określenia skuteczności usuwania zanieczyszczeń oraz prawidłowości pracy złoża okresowo pobierano do analiz fizykochemicznych ścieki surowe i oczyszczone.

## 3. WYNIKI BADAŃ

### 3.1. WYNIKI BADAŃ WSTĘPNYCH

W badaniach uzyskano około 70–80% zmniejszenie ChZT. Wartość ChZT ścieków obniżała się do około 300 g O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> przy 1200 g O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> w ściekach surowych i do około 1000 g O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> przy ok. 4000 g O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> w ściekach surowych. W początkowej fazie doświadczenia, czas w którym uzyskiwano 70% obniżki ChZT wynosił 20 d,

w końcowej fazie badań 70–80% obniżkę ChZT uzyskiwano w czasie o połowę krótszym – 10 d przy ładunku zanieczyszczeń ścieków podawanym na złożo trzykrotnie większym niż na początku badań. Wyniki ostatniej fazy badań wstępnych uznano za zadowalające. W ciągu 8 dób uzyskano 78% obniżki ChZT. Wartość ChZT z 4200 g O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> w ściekach surowych obniżyła się do 930 g O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>. Wyniki badań wstępnych zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Wyniki badań wstępnych

Czas, d	ChZT, gO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup>	Obniżka ChZT, %	Czas, d	ChZT, gO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup>	Obniżka ChZT, %	Czas, d	ChZT, gO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup>	Obniżka ChZT, %
<b>Seria 1</b>			<b>Seria 2</b>			<b>Seria 3</b>		
0	1220		0	860		0	2630	
8	880	25	1	790	8	3	2000	24
9	790	35	7	310	64	8	1250	53
14	620	49	11	225	74			
20	272	78						
<b>Seria 4</b>			<b>Seria 5</b>			<b>Seria 6</b>		
0	3800		0	2950		0	4200	
2	2720	28	2	2060	30	3	2535	40
7	1360	64	4	1880	36	6	1540	63
			7	994	66	8	930	78
			9	590	80			
			11	470	84			

### 3.2. WYNIKI BADAŃ ZASADNICZYCH

Obciążenie hydrauliczne podczas badań zasadniczych było stałe, obciążenie ładunkiem zanieczyszczeń zmieniało się w granicach 1,5–4,9 kg O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>d. Przy obciążeniu złoża ładunkiem ChZT wynoszącym 4,9; 3,7 i 3,1 kg O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>d skuteczność zmniejszenia ChZT wynosiła ok. 50%. Przy niższym obciążeniu ładunkiem ChZT (1,5 kg O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>d) uzyskiwano ok. 70% obniżki ChZT.

W trakcie badań kontrolowano zawartość związków biogenych w ściekach podawanych na złożo. W przypadku stwierdzenia niedoboru związków azotu lub fosforu uzupełniano ich zawartość w ściekach w ilościach wynikających z wymagań metabolicznych mikroorganizmów błony biologicznej (BZT:N:P = 100:5:1).

Ścieki surowe dostarczane do badań na ogół charakteryzowały się wystarczającą do biologicznego oczyszczania zawartością azotu. Tylko jeden raz w trakcie badań konieczna była korekta zawartości azotu. Częściej ścieki dostarczane do badań charakteryzowały się niedoborem fosforu. Korekta składu ścieków polegała na dozowaniu do zbiornika ścieków surowych związków fosforu w celu podwyższenia stężenia do ok. 10–15 g P/m<sup>3</sup>. W ściekach oczyszczonych, na skutek asymilacyjnego

wbudowywania fosforu w komórki mikroorganizmów, zawartość fosforanów malała do około 1,5–3 g P/m<sup>3</sup>.

W wyniku procesu amonifikacji i asymilacji azotu przez mikroorganizmy stężenie TKN w ściekach oczyszczonych obniżało się o ok. 40–50%. Wyniki badań zasadniczych zestawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Wyniki badań zasadniczych

Dzień, d	Obciążenie ładunkiem ChZT, kgO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> d	Obciążenie ładunkiem BZT <sub>5</sub> , kgO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> d	ChZT, gO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup>			BZT <sub>5</sub> , gO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup>		
			surowe	oczyszczone	% zmniejszenia	surowe	oczyszczone	% zmniejszenia
1	3,2	0,9	4700			1400		
3	3,2	0,9	4700	2250	52	1400	620	55
6	4,9	1,5	7300			2200		
8	4,9	1,5	7300	4070	44,4	2200	1120	49
10	4,9		7300	3420	53,1			
13	4,9		7300	3270	55,2			
21	3,3		4900					
23	3,3	1,1	4900	2690	45,1	1760	830	53
27	3,7		5446					
29	3,7		5446	3025	44,4			
35	1,5	0,2	2240			320		
41	1,5	0,2	2240	656	71	320	124	61
45	3,1	0,8	4625			1300		
48	3,1	0,8	4625	2028	56,1	1300	540	58

Wyniki badań zasadniczych wykazały wysoką skuteczność obniżki ChZT. Przy wartości ChZT w ściekach surowych wynoszącej około 4700 g O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> (obciążenie ładunkiem ChZT = 3,2 kg ChZT/m<sup>3</sup> d) wartość ChZT w ściekach oczyszczonych wynosiła 2250 g O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> (52% obniżki). Przy niższym obciążeniu ładunkiem ChZT wynoszącym 1,5 kg ChZT/m<sup>3</sup> d uzyskano 71% obniżki ChZT, a wartość ChZT w ściekach oczyszczonych wynosiła 656 g O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>.

Stwierdzono również wysoką skuteczność zmniejszenia BZT<sub>5</sub>. Przy wartości BZT<sub>5</sub> w ściekach surowych wynoszącej ok. 1400 g O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> (obciążenie ładunkiem BZT<sub>5</sub> – 0,9 kg O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> d) wartość BZT<sub>5</sub> w ściekach oczyszczonych obniżyła się do 620 g O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> (55% obniżki). Przy niższym obciążeniu ładunkiem BZT<sub>5</sub> wynoszącym 0,2 kg O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>d uzyskano 61% obniżki, a wartość BZT<sub>5</sub> w ściekach oczyszczonych obniżyła się do 124 g O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>.

## 4. WNIOSKI Z BADAŃ

1. Z przeprowadzonych badań laboratoryjnych wynika, że zadowalające efekty usuwania zanieczyszczeń organicznych ze ścieków przemysłowych pochodzących z separatorów substancji ropopochodnych można uzyskać stosując po ich chemicznym oczyszczeniu w I<sup>o</sup> metodę złoż biologicznych średnio lub wysokoobciążonych (w II<sup>o</sup> oczyszczania).
2. Zadowalającą skuteczność oczyszczania ścieków (40–70% obniżkę ChZT) uzyskano przy obciążeniu ładunkiem zanieczyszczeń organicznych objętości złoża z zakresu:
 
$$O_{L,ChZT} = \text{ok. } 1,5\text{--}4,8 \text{ kg ChZT/m}^3\text{d}$$

$$O_{L,BZT5} = \text{ok. } 0,2\text{--}1,4 \text{ kg BZT}_5\text{/m}^3\text{d}$$
3. Najwyższą efektywność oczyszczania ścieków (70% obniżkę ChZT) zapewniającą wartość ChZT w ściekach oczyszczonych na poziomie 656 g O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> uzyskano przy następujących parametrach technologicznych:
  - obciążenie ładunkiem zanieczyszczeń organicznych objętości złoża:
 
$$O_{L,ChZT} = \text{ok. } 1,5 \text{ kg ChZT/m}^3\text{d}$$

$$O_{L,BZT5} = \text{ok. } 0,2 \text{ kg BZT}_5\text{/m}^3\text{d}$$
  - obciążenie hydrauliczne powierzchni rzutu złoża:
 
$$O_h = 6,1 \text{ m}^3\text{/m}^2\text{d}$$

## LITERATURA

- [1] ROZPORZĄDZENIE MINISTRA BUDOWNICTWA z dnia 14 lipca 2006 r. w sprawie sposobu realizacji obowiązków dostawców ścieków przemysłowych oraz warunków wprowadzania ścieków do urządzeń kanalizacyjnych (Dz. U. Nr 136, Poz. 964).
- [2] WYTYCZNA DWA 281 P (dawna ATV A-135), *Wytyczne do wymiarowania złoż zraszanych i zanurzanych*, Wydawnictwo Seidel-Przywecki, 2001.

TREATMENT OF INDUSTRIAL WASTEWATER WITH HIGH OIL CONCENTRATION USING  
A TRICKLING FILTER

The results of a bench-scale investigation of industrial wastewater treatment using a trickling filter were presented. Wastewater incoming to the trickling filter was a water-oil mixture from oil (and oil derivative substances) separators, pretreated chemically in a full-scale treatment plant before feeding to a biological step in a lab-scale. It has been shown that 50–70% efficiency of COD and BOD<sub>5</sub> removal could be obtained using a medium-loaded trickling filter.

*tlenowy osad granulowany, polimery zewnątrzkomórkowe,  
metoda żywic jonowymiennych,  
obciążenie biomasy ładunkiem zanieczyszczeń*

Paulina RUSANOWSKA, Agnieszka CYDZIK-KWIATKOWSKA,  
Irena WOJNOWSKA-BARYŁA, Edyta KORSAK\*

## **ZAWARTOŚĆ POLIMERÓW ZEWNĄTRZKOMÓRKOWYCH W TLENOWYM OSADZIE GRANULOWANYM**

Polimery zewnątrzkomórkowe (EPS) odgrywają kluczową rolę w formowaniu złożonych struktur mikroorganizmów w systemach oczyszczania ścieków. W pracy omówiono wpływ EPS na podstawowe właściwości fizyko-chemiczne granul tlenowych. Opisano znane metody izolacji polimerów zewnątrzkomórkowych, określając jednocześnie przydatność dwóch z nich: izolacji za pomocą żywic jonowymiennych oraz sonikacji. W badaniach określono wpływ obciążenia biomasy ładunkiem związków organicznych na zawartość i skład EPS w granulach tlenowych.

### **1. WSTĘP**

Polimery zewnątrzkomórkowe (EPS) są związkami wielkocząsteczkowymi syntezowanymi przez komórki mikroorganizmów. Odgrywają kluczową rolę w formowaniu biocenozy technicznych w systemach oczyszczania ścieków. Udział EPS w strukturze konsorcjów mikroorganizmów decyduje ich o morfologii, wytrzymałości oraz właściwościach sedymentacyjnych. EPS znajdują się na powierzchni komórek bakteryjnych, których skład zależy od wydzielania zewnątrzkomórkowego, ścierania z powierzchni komórek, lizy i wchłaniania substancji z otoczenia przez bakterie. EPS składają się z egzoprotein (PN), egzopolisacharydów (PS), glikoprotein, kwasów huminowych, lipidów oraz kwasów nukleinowych [5]. EPS sprzyjają adhezji komórek bakteryjnych do powierzchni i ich agregacji, zapewniają także ochronę komórek przed zmianami warunków środowiskowych. Obecność EPS ułatwia sorpcję i akumulację substancji zapasowych. Wchodzące w skład EPS łatwo dostępne związki węgla mogą być wykorzystywane przez mikroorganizmy w warunkach głodu. Ponadto EPS zapewniają ochronę komórek bakteryjnych przed substancjami toksycznymi, które występują w ściekach.

---

\* Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, Katedra Biotechnologii w Ochronie Środowiska, ul. Słoneczna 45G, 10-709 Olsztyn, paulina.jaranowska@uwm.edu.pl.

Charakterystyka EPS wymaga izolacji EPS z próbek biomasy a następnie analizy ekstraktów. Ilość wyizolowanych EPS zależy od metody ekstrakcji. Izolacja EPS jest często klasyfikowana jako fizyczna bądź chemiczna. Celem fizycznych metod (wirowanie, sonikacja, ogrzewanie) jest oderwanie EPS od komórek siłami fizycznymi. Chemiczne metody wymagają użycia związków silnie zasadowych bądź kwaśnych, EDTA, formaldehydu, które destabilizują sieci EPS przez modyfikację molekuł ją podtrzymujących. Chemiczne metody mogą zaburzać wynik ekstrakcji, są często w stanie wyizolować jeden z komponentów EPS, jednak często wpływają negatywnie na inne komponenty. Metody chemiczne izolacji EPS są jednak powszechnie stosowane [7]. Stosowane są protokoły integrujące metody z obu kategorii i przez niektórych autorów uznawane są za najbardziej efektywne. Nie istnieje obecnie standardowa procedura izolacji EPS, co powoduje że interpretacja i porównywanie wyników jest trudne.

Jednym z typów biomasy o wysokiej zawartości polimerów zewnątrzkomórkowych są granule hodowane w warunkach tlenowych. Badania wskazują, że struktura granul tlenowych zawiera wielokrotnie więcej EPS-ów niż osad czynny [12]. Tlenowy osad granulowany wykształca się w odpowiedzi na specyficzne warunki hydrauliczno-dynamiczne w reaktorze takie jak, turbulentny ruch ścieków, krótki czas oddzielania granul od fazy ciekłej, długość cyklu pracy reaktora (najczęściej od 6 do 12 h). Główne zalety technologii granul tlenowych to możliwość utrzymania wysokiego stężenia biomasy w reaktorach, łatwość oddzielania biomasy od ścieków oczyszczonych oraz możliwość symultanicznego usuwania związków węgla, azotu i fosforu wynikająca z różnych warunków tlenowych w poszczególnych warstwach granul. Mikrostruktura granul tlenowych oraz zróżnicowanie gatunkowe są ściśle związane z rodzajem zastosowanego źródła węgla [8]. Stężenie organicznych związków węglowych w ściekach dopływających do reaktora jest istotnym parametrem eksploatacyjnym w systemach oczyszczania ścieków. Obciążenie biomasy ładunkiem związków organicznych determinuje stabilność i morfologię powstających granul [2,4,11]. Lopez i in. 2009 [9] hodowali granule przy obciążeniach biomasy ładunkiem zanieczyszczeń od 2,7 do 22,5 kg COD/(m<sup>3</sup>·d), wskazując, że rozmiar granul zmniejsza się wraz z obniżaniem obciążenia biomasy ładunkiem związków organicznych. Wysokie wartości obciążenia biomasy ładunkiem związków organicznych powodują rozpad osadu granulowanego i wymywanie biomasy z reaktora.

Cuervo-López i in. 1999 [3] wskazuje, że egzoproteiny (PN) odgrywają główną rolę w formowaniu i stabilizacji osadu granulowanego. Autorzy wykazali, że ilość egzoprotein była wyższa, gdy źródłem węgla była glukoza oraz mleczan, w porównaniu z octanem. W doświadczeniu przeprowadzonym przez Adav i in. 2008 [1] poddali hydrolizie komponenty EPS i wykazali, że działanie enzymów hydrolizujących egzoproteiny miało niewielki wpływ na stabilność granul, dopiero hydroliza  $\beta$ -polisacharydów spowodowała rozpad granul. Autorzy wskazują, że to polisacharydy, w szczególności  $\beta$ -polisacharydy, są niezbędnym składnikiem trwałych granul, tworząc szkielet na którym osadzają się białka, lipidy,  $\alpha$ -polisacharydy oraz komórki. Zhu i in. 2012 [14] wskazują, że stosunek PN/PS nie tylko decyduje o formowaniu granul, ale również o właściwościach sedymentacyjnych



biomasy. Autorzy wykazali, że ilość PN w granulach zwiększa hydrofobowość, która zapewnia tworzenie zwartych i stabilnych szybko opadających granul. Brak jest w literaturze wyczerpujących danych dotyczących wpływu stężenia organicznych związków węglowych w ściekach na zawartość EPS w granulach tlenowych. Nie ma również jednoznacznych danych odnośnie wyboru metod izolacji EPS z tego typu biomasy.

Celem pracy było określenie wpływu organicznych związków węglowych w ściekach o niskim stosunku ChZT/N i wysokiej zawartości azotu amonowego na ilość i skład polimerów zewnątrzkomórkowych w granulach tlenowych. W badaniach porównano dwie metody izolacji EPS z granul tlenowych: zmodyfikowaną metodę sonikacji z ekstrakcją formaldehydem (metoda łącząca fizyczną i chemiczną ekstrakcję) oraz metodę żywic jonowymiennych.

## 2. METODYKA

Analizowano próbki biomasy pobranej z 3 reaktorów porcjowych różniących się dawką organicznego źródła węgla (R1–300 mg/dm<sup>3</sup>, R2–500 mg/dm<sup>3</sup>, R3–700 mg/dm<sup>3</sup>). Reaktory pracowały w 8-godzinnych cyklach. Każdy cykl składał się z faz: napełniania, anoksydacyjnej, napowietrzania, sedymentacji i spustu. W reaktorach fazy napełnienia i spustu trwały 3 minuty, natomiast faza sedymentacji 2 minuty. Na początku cyklu pracy reaktorów występowała 45-minutowa faza anoksydacyjna. Reaktory pracowały w temperaturze 26°C. Stopień wymiany objętościowej ścieków wyniósł 62,5%/cykl, a hydrauliczny czas zatrzymania ścieków 12,8 h. Do reaktorów wprowadzano wody nadosadowe wydzielone podczas odwadniania przefermentowanych osadów ściekowych w Miejskiej Oczyszczalni „Łyna” w Olsztynie. Wody nadosadowe charakteryzowały się wskaźnikami zanieczyszczeń: 119 ± 53 mg ChZT/dm<sup>3</sup>, 263 ± 36 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N/dm<sup>3</sup>, 273 ± 42 mg N/dm<sup>3</sup>. Do wód nadosadowych dodawano węglan i wodorowęglan sodu.

Oznaczenie polimerów zewnątrzkomórkowych metodą sonikacji wykonano zgodnie z metodyką zaproponowaną przez Zhang i in. 1999 [13]. Pobrano 4 ml biomasy i uzupełniono wodą destylowaną do objętości 10 ml. Próbkę homogenizowano dezintegratorem ultradźwiękowym przez 1 min przy amplitudzie drgań 30%. Pobrano 5 ml zhomogenizowanej biomasy do próbówki wirówkowej, uzupełniono do 25 ml wodą destylowaną i odwirowano (3500 obr./min, 10 min). Ciecz nadosadową dekantowano do próbówki o pojemności 50 cm<sup>3</sup>. Do pozostałej po wirowaniu biomasy dodano 25 cm<sup>3</sup> 8,5% roztworu NaCl, zawierającego 0,22% formaldehydu. Następnie próbkę worteksowano przez 1 min i odwirowano (3500 obr./min, 10 min). Ciecz nadosadową ponownie dekantowano i dodano do zebranego supernatantu. Uzyskaną mieszaninę uzupełniano wodą destylowaną do 50 cm<sup>3</sup>. Do nowej próbówki wirówkowej odmierzone 10 ml uzyskanego supernatantu i próbówkę odwirowano (12000 obr./min, 30 min.). Supernatant sączono przez filtr celulozowo-octanowy o średnicy porów 0,22 μm w celu usunięcia z cieczy komórek bakteryj-

nych (filtracja podciśnieniowa). Stężenie EPS w przesączu oznaczono wagowo. Do wyprażonego tygielka odmierzonego 10 cm<sup>3</sup> przesączonej próbki cieczy, odparowano na łaźni wodnej, wysuszono w suszarce (105 °C; 1,5 h), spalono w piecu muflowym, a następnie tygielek zważono.

Drugą metodą izolacji EPS była metoda z zastosowaniem żywic jonowymiennych. EPS ekstrahowano na żywicy kationitowej jonowymiennej Dowex 50x8 (Sigma Aldrich) [5]. Przed przystąpieniem do ekstrakcji, żywicę przez 1 h płukano w 150 ml PBS (9 mM NaCl, 1 mM KCl, 2 mM Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O, 4 mM KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) w kąpielii lodowej. Następnie przefiltrowano. Próbkę biomasy homogenizowano przez 4 min., następnie chłodzono na lodzie. Do zhomogenizowanej 0,5 g próbki biomasy dodano 35 g żywicy jonowymiennej. Równocześnie wykonano próbkę zerową (żywica kationowymienna i bufor PBS). Próbki mieszano w ciemności (800 obr./min.) przez 4 h na lodzie, a następnie sedymentowano. Supernatant przenoszono do 50 cm<sup>3</sup> próbek i wirowano dwukrotnie (15 min, 12000 obr./min., 4°C). Stężenie EPS w supernatancie oznaczono wagowo.

W ekstraktach uzyskanych obiema metodami oznaczono polisacharydy i białka. Polisacharydy zostały oznaczone metodą Gerhardt i in. 1994 w odniesieniu do mg glukozy/l [6]. Odczynniki przygotowywano w dniu oznaczeń. W celu przygotowania odczynnika antronego odmierzonego 0,5 g antronu, dodano 5 cm<sup>3</sup> 99,8% alkoholu, całość wymieszano i uzupełniono alkoholem do 10 ml. Uzyskany roztwór przenoszono do zlewki i uzupełniono 75% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> do końcowej objętości 250 cm<sup>3</sup>. W celu wykonania oznaczenia pobrano 1 ml próbki, dodano do niej 2 ml 75% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i wymieszano. Dodano 4 ml odczynnika antronego i ponownie wymieszano. Próbkę umieszczono na bloku grzewczym (100°C) i gotowano przez 15 min., następnie ostudzono do temperatury pokojowej i zmierzono absorbancję przy długości fali 578 nm, w odniesieniu do wody destylowanej z odczynnikiem.

Białka zostały oznaczone metodą Lowry'ego [10] przy pomocy krzywej wzorcowej roztworów albuminy wołowej (BSA). W celu oznaczenia ilości białek przygotowano trzy odczynniki. Pierwszy zawierał 143 mM NaOH i 270 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, drugi 57 mM CaSO<sub>4</sub>, a trzeci 124 mM C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (Sigma Aldrich). Odczynniki zmieszano w proporcji 100:1:1 uzyskując tzw. mieszaninę odczynników. Dodatkowo przygotowano odczynnik Folina (Sigma Aldrich) rozcieńczając w wodzie destylowanej w stosunku 5:6. W celu wykonania oznaczenia do 0,5 cm<sup>3</sup> próbki dodano 0,7 cm<sup>3</sup> mieszaniny odczynników, całość wymieszano i inkubowano 20 min. w ciemności. Następnie dodano 0,1 cm<sup>3</sup> odczynnika Folina i wymieszano. Po 30 minutowej inkubacji w temperaturze pokojowej wyniki oznaczono przy pomocy spektrofotometru (Biophotometer Eppendorf).

### 3. WYNIKI

W pracy porównano efektywność izolacji EPS z tlenowego osadu granulowanego metodą z wykorzystaniem żywic jonowymiennych oraz sonikacji. W reaktorach obserwowano wysoką średnią efektywność usuwania ChZT z wód nadosadowych, która wzrastała ze wzrostem dawki zewnętrznego źródła węgla i w reaktorze R1 wyniosła 72%, w reaktorze R2 – 82%, a w reaktorze R3 – 86%. Ilość biomasy w R1, R2, R3 wynosiła odpowiednio  $8,1 \pm 1,3$ ,  $9,5 \pm 1,5$ ,  $12,9 \pm 1,8$  g s.m./dm<sup>3</sup>. Frakcja organiczna w biomacie stanowiła około 70%.

Ilość uzyskanego EPS po izolacji metodą sonikacji przewyższała ilości EPS otrzymane metodą żywic jonowymiennych (tab. 1). Duża różnica wynikała przede wszystkim z wysokiego udziału cukrów w całkowitej ilości EPS izolowanych metodą sonikacji. Wysoka zawartość polisacharydów uzyskana w próbkach po metodzie sonikacji może wynikać z dodatku formaldehydu w trakcie izolacji. Aldehydy wchodzi w reakcję z odczynnikiem antronym zmniejszając wiarygodność uzyskiwanych odczytów. Dodatek formaldehydu dodatkowo powoduje denaturację strukturalną i enzymatyczną białek, co wpływa na uzyskiwane odczyty spektrofotometryczne. Z tego powodu stosunek białek do cukrów (PN/PS) uzyskany w próbkach izolowanych metodą sonikacji był bliski zera. W przypadku izolacji metodą żywic jonowymiennych stosunek PN/PS wynosił około 8–11.

Tabela 1. Ilość EPS, białek, cukrów oraz stosunek PN/PS w próbkach biomasy granulowanej uzyskanych w wyniku izolacji metodą żywic jonowymiennych oraz sonikacji

	Żyvice jonowymiennie				Sonikacja			
	EPS mg/g	Białka mg/g	Cukry mg/g	PN/PS	EPS mg/g	Białka mg/g	Cukry mg/g	PN/PS
R1	29,8	25,0	$3,1 \pm 0,4$	8,1	639,5	3,0	$67,6 \pm 0,1$	0,04
R2	45,0	39,4	$4,2 \pm 0,5$	11,8	902,1	4,6	$70,4 \pm 0,1$	0,07
R3	46,9	23,5	$2,4 \pm 0,2$	9,8	581,4	1,9	$213,2 \pm 0,2$	0,01

Wyniki izolacji EPS metodą żywic jonowymiennych wskazują, że najwięcej EPS było w biomacie z reaktora eksploatowanego przy wyższym obciążeniu biomasy ładunkiem związków organicznych. W tych warunkach technologicznych, w wyniku nadmiaru związków organicznych bakterie gromadziły EPS substancje zapasowe. Przy niższym obciążeniu większość węgla organicznego była wykorzystywana jako źródło energii przez bakterie. Najwięcej białek i cukrów występowało w biomacie, gdy do reaktora dozowano zewnętrzne źródło węgla w ilości 500 mg/dm<sup>3</sup>.

#### 4. PODSUMOWANIE

Dostępne w literaturze metodyki pozwalają izolować EPS różnymi metodami. Część metod jest wiarygodna, natomiast niektóre są obarczone błędem wynikającym np. z wykorzystanych w analizie odczynników wpływających na uzyskiwane rezultaty. W badaniach wykazano, że metoda sonikacji w połączeniu z ekstrakcją formaldehydem wpływa na wyniki. Metodą żywic jonowymiennych nie uzyskano wysokiej efektywności izolacji EPS, lecz metoda jest wiarygodna i dokładna. Metoda ta nie wymaga stosowania odczynników chemicznych, które mogłyby wpływać na wyniki izolacji. Metodą żywic jonowymiennych wykazano, że w warunkach oczyszczania ścieków o niskim stosunku ChZT/N przez tlenowy osad granulowany wraz ze wzrostem obciążenia ładunkiem związków organicznych następuje wzrost produkcji EPS. Stosunek białek do cukrów w reaktorze, do którego dozowano 500 mg/l był najwyższy co wskazuje, że granule tlenowe charakteryzowały się wysoką trwałością i dobrymi właściwościami sedymentacyjnymi.

*Badania były finansowane w ramach grantu Narodowego Centrum Nauki o numerze 2013/11/N/NZ9/04568 oraz w ramach badań statutowych 18.610.006-300.*

#### LITERATURA

- [1] ADAV S., LEE D.-J., TAY J.-H., *Extracellular polymeric substances and structural stability of aerobic granule*, Water Research, 2008, Vol. 42, 1644–1650.
- [2] ARROJO B. *Advanced systems for biological treatment of high nitrogen-loaded wastewater*, Praca doktorska. Uniwersytet Santiago de Compostela 2007.
- [3] CUERVO-LÓPEZ F.M. MARTINEZ F., GUTIÉRREZ-ROJAS M., NOYOLA R.A., GÓMEZ J., *Effect of nitrogen loading rate and carbon source on denitrification and sludge settleability in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) Reactors*, Water Science and Technology, 1999, Vol. 40, No. 8, 123–130.
- [4] DE KREUK M.K., PICIOREANU C., HOSSEINI M., XAVIER J.B., VAN LOOSDRECHT M.C.M., *Kinetic model of granular sludge SBR – Influeces on nutrient removal*, Biotechnology and Bioengineering, 2007, Vol. 97, No. 4, 801–815.
- [5] FRØLUND B., RIKKE P., KEIDING K., NIELSEN P.H., *Extraction of extracellular polymers from activated sludge using a cation exchange resin*, Water Research, 1996, Vol. 30, No. 8, 1749–1758.
- [6] GERHARDT P., MURRAY R.G.E., WOOD W.A., KRIEG N.R. *Methods for General and Molecular Bacteriology*, 1994, ASM. 1-55581-048-9:518.
- [7] LIU H., FANG H., *Extraction of extracellular polymeric substances (EPS) of sludges*, Journal of Biotechnology, 2002, Vol. 95, 249–256.
- [8] LIU Y., TAY J.H., *State of the art of biogranulation technology for wastewater treatment*, Biotechnology Advances, 2004, Vol. 22, No. 7, 533–563.
- [9] LOPEZ A., DOSTA J., MATA-ALVAREX J., *Start-up of an aerobic granular sequencing batch reactor for the treatment of winery wastewater*, Water Science and Technology, 2009, Vol. 46, 520–525.

- [10] LOWRY O.H., ROSENBROUGH N.J., FARR A.L., RANDALL R.J., *Protein measurement with the Folin Phenol Reagent*, Journal of Biological Chemistry, 1951, Vol. 193, 265–275.
- [11] MCSWAIN B.S., IRVINE R.L., WILDERER P.A., *The influence of settling time on the formation of aerobic granules*, Water Science and Technology, 2004, Vol. 50, 195–202.
- [12] MCSWAIN B.S., IRVINE R.L., HAUSNER M., WILDERER P.A., *Composition and distribution of extracellular polymeric substances in aerobic flocs and granular sludge*, Applied Microbiology and Biotechnology, 2005, Vol. 71, No. 2, 1051–1057.
- [13] ZHANG X., BISHOP P.L., KINKLE B.K., *Comparison of extraction methods for quantifying extracellular polymers in biofilms*, Water Science and Technology, 1999, Vol. 39, No. 7, 211–218.
- [14] ZHU L., LV M.-I., DAI X., YU Y., QI H., XU X., *Role and significance of polymeric substances on property of aerobic granule*, Bioresource Technology, 2012, Vol. 107, 46–54.

#### EXTRACELLULAR POLYMERS CONTENT IN AEROBIC GRANULAR SLUDGE

Extracellular polymers (EPS) are macromolecular compounds secreted by the microorganisms and play a key role in the formation of technical biocenosis in wastewater treatment systems. Aerobic granules are type of biomass with high content of EPS. The concentration of organic carbon compounds in the wastewater fed into the reactor is an important operational parameter, which influence the morphology and stability of aerobic granules. The aim of this study was to determine the effect of organic carbon load in wastewater with a low COD/N and high content of ammonia nitrogen on the amount and composition of EPS in aerobic granules. The key in assessing the content of EPS is the selection of the appropriate method of isolation. The study compared two isolation methods from aerobic granules: a modified sonication method with formaldehyde extraction and the cation exchange resins (CER). Results show that the formaldehyde used in sonication method influence the obtained results. CER remains reliable and accurate method. The results obtained with CER show an increase in EPS production by aerobic granules with increase in organic carbon load. The ratio of proteins to sugars was the highest in biomass from reactor were 500 mg/L of organic carbon was dosed, indicating that granules in this reactor were characterized by high stability and good sedimentation properties.

Anna RUTKOWSKA-NAROŹNIAK, Elżbieta PAJOR\*

## **WPLYW STAŁEGO POLA MAGNETYCZNEGO 16 mT NA ORGANIZMY OSADU CZYNNEGO W PROCESIE BIODEGRADACJI FORMALDEHYDU**

Celem badań było określenie wpływu statycznego pola magnetycznego (PM) 16mT na organizmy osadu czynnego w czasie biodegradacji formaldehydu (FA) w syntetycznych ściekach. Wyniki badań wskazują, że efektywność biodegradacji FA i zanieczyszczeń wyrażonych jako CHZT, przy stężeniu 185÷1800 mgFA/dm<sup>3</sup> w dopływie, była wysoka i nie zależała od PM. Dla stężenia FA w dopływie > 1800 mg /dm<sup>3</sup> zaobserwowano obniżenie skuteczności biodegradacji zanieczyszczeń w obu reaktorach. W stężeniach FA w dopływie > 1400 mg/dm<sup>3</sup> stwierdzono znaczny spadek wartości pH w odpływach z obu reaktorów. Od tego stężenia zaobserwowano także zanik organizmów należących do kluczowych grup osadu czynnego wg Madoniego. Wykazano, że do stężenia FA 1400 mg/dm<sup>3</sup> w dopływie, pole magnetyczne miało pozytywny wpływ na występowanie orzęsków osiadłych. Obserwacje mikroskopowe osadu czynnego udowodniły, że PM miało również pozytywny wpływ na obecność robaków obłych. Różnorodność organizmów oznaczana metodą Madoniego była na ogół wyższa w osadzie czynnym eksponowanym w PM niż w reaktorze kontrolnym. Badania wykazały, że stosowanie PM o indukcji 16 mT w procesie biodegradacji FA (do stężenia 1400 mgFA/dm<sup>3</sup> w dopływie) miało pozytywny wpływ na organizmy osadu czynnego i ich różnorodność biologiczną.

### 1. WSTĘP

Formaldehyd (FA) jest związkiem toksycznym, niebezpiecznym dla ludzi i zwierząt, często występującym w ściekach przemysłowych. Badania CIOP-PIB (Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy) wykazały, że FA w stężeniu 100 mg/dm<sup>3</sup> wstrzymuje fermentację metanową osadów, a jego maksymalne stężenie nie wpływające na procesy oczyszczania biologicznego na złożach, wynosi około 300 mg/dm<sup>3</sup> [5]. Jego

---

\* Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Środowiska, ul Nowowiejska 20, 00-653 Warszawa, anna.narozniak@is.pw.edu.pl.

usunięcie ze ścieków jest trudne, ponieważ łatwo wchodzi w reakcje ze związkami w nich występującymi, tworząc trudnobiodegradowalne połączenia. Stąd poszukiwanie skutecznych metod jego eliminacji. Pajor (2002) prowadziła badania nad eliminacją formaldehydu w ściekach mocznikowo-formaldehydowych i wykazała, że w reaktorze hybrydowym zasiedlonym grzybami mikroskopowymi można uzyskać 97,5% eliminację FA (przy początkowym stężeniu  $79 \text{ mg/dm}^3$ ). Stałe pole magnetyczne (PM) jest jednym z czynników oddziałujących na mikroorganizmy, może więc być wykorzystane do wspomagania usuwania uciążliwych zanieczyszczeń organicznych ze ścieków na drodze biologicznej.

Interpretacja wyników badań nad wpływem PM jest trudna, ponieważ wszelkie zmiany u organizmów nie zachodzą w sposób liniowy wraz ze zmianą indukcji magnetycznej i zależą od wielu parametrów, zarówno abiotycznych jak i biotycznych. Na efekt PM ma wpływ geometria pola i układ magnesów oraz wartość indukcji. Większość badań wykazuje, że silne  $\text{PM} > 1\text{T}$  hamuje, a słabe intensyfikuje procesy fizjologiczne organizmów (Guevorkian i in. 2006, Zhang i in. 2007, Miyakoshi i in. 2005). Łebkowska już w 1991 roku wykazała, że indukcja 8 mT zwiększa o 25% efektywność oczyszczania syntetycznych ścieków metodą osadu czynnego, a rozkład oranżu polifalanowego, aniliny i acetanilidu o 47, 27 i 16%. Rutkowska-Narożniak (1997) zaobserwowała podobne zależności i wykazała 3-krotne zwiększenie efektywności biodegradacji p-nitroaniliny w PM (7 mT) w porównaniu z próbką kontrolną. Badania autorki wykazały także wzrost aktywności dehydrogenaz i hydrolaz u mikroorganizmów osadu czynnego. Ji i in. (2010) na podstawie swoich badań udokumentowali, że PM do 20 mT pozytywnie wpływało na wzrost bakterii osadu czynnego i biodegradację ścieków. Natomiast Chen i Li (2008) zanotowali zwiększenie wydajności tworzenia polihydroksywalerianu w PM 21 mT, a polihydroksymaślanu w polu 7 mT. Tomaska i Wolny (2007) stwierdziły, że PM 40 mT przyspiesza usuwanie organicznych związków azotu ze ścieków, a Krzemieniewski (2003) wykazał, że PM 400 – 600 mT stymuluje kondycjonowanie osadów ściekowych. Janosz-Rajczyk i Tomaska (2006) wykazały wpływ PM na intensyfikację przemian azotu organicznego i azotu Kjeldahla oraz nitryfikacji. Zaobserwowana wzmożona aktywność oddechowa nitryfikatorów II fazy procesu była niewielka ale znacząca. Nie obserwowano natomiast wpływu PM na właściwości sedymentacyjne osadu [16]. Łebkowska i inni [2011 i 2013] wykazała, że PM 7mT w warunkach tlenowych intensyfikuje biodegradację FA w zakresie stężeń w ściekach dopływających  $800\text{--}3000 \text{ mg/dm}^3$  (przy  $3000 \text{ mg FA/dm}^3$  o 64 %) oraz, że PM 7 mT w warunkach tlenowych intensyfikuje biodegradację FA obecnego w ściekach z Wydziału Aminoplastów Zakładów Tworzyw Sztucznych w zakresie stężeń  $120\text{--}1600 \text{ mg/dm}^3$  przy przedłużonym do 3-7 dni czasie dozowania danego stężenia FA (od ok. 2 do 5-krotnie) Badania Rutkowskiej i Pajor [2011] wykazały, że PM 7 mT wpływa na wzrost liczebności mikroorganizmów osadu czynnego i ich aktywność dehydrogenazową oraz na większą stabilność osadu oznaczaną metodą Madoniego w porównaniu z próbkami kontrolnymi.

Wyjaśnienia działania słabych pól magnetycznych należy szukać w obszarze fizyki kwantowej i można je uznać za „zjawiska paradoksalne” (Binhi, 2002). Wyniki badań

wskazują na możliwość zastosowania pola magnetycznego do oczyszczania ścieków, zarówno o charakterze bytowo-gospodarczym, jak i przemysłowym. Należy przypuszczać, że zastosowanie słabych pól magnetycznych może zwiększyć efektywność usuwania FA ze ścieków przemysłowych.

## 2. CEL I ZAKRES

Celem pracy była ocena oddziaływania stałego pola magnetycznego 16 mT na biocezołę osadu czynnego podczas biodegradacji formaldehydu w ściekach syntetycznych.

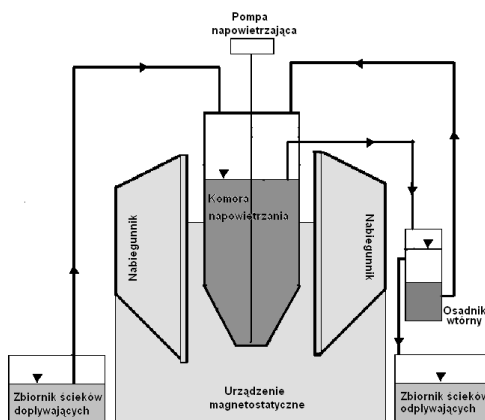
Zakres badań obejmował analizę biologiczną osadu czynnego metodą Madoniego [11] z uwzględnieniem między innymi: liczebności mikroorganizmów, dominującej grupy kluczowej, liczby jednostek taksonomicznych tworzących mikrofaunę, oraz ocenę skuteczności biodegradacji formaldehydu i zanieczyszczeń wyrażonych jako ChZT.

## 3. METODYKA BADAŃ

Układ badawczy składał się z urządzenia magnetostaticznego wytwarzającego stałe pole magnetyczne 7 mT oraz 4 litrowego bioreaktora (komory napowietrzania) umieszczonego wewnątrz pola (rys.1). Urządzenie magnetostaticzne wyskalowano za pomocą mikrotelesmierza. Jako kontrolę (K) zastosowano analogiczny reaktor bez udziału PM. Badania prowadzono w skali laboratoryjnej w warunkach hodowli ciągłej, dozując ścieki syntetyczne z FA. Użyty do badań osad czynny zaadoptowano do rozkładu FA (w stężeniu do  $100 \text{ mg/dm}^3$ ). W ściekach dozowanych do bioreaktorów zwiększano stopniowo stężenie FA od 100 do  $2880 \text{ mg/dm}^3$ . Proces prowadzono do uzyskania określonego spadku FA w ściekach odpływających w jednym z bioreaktorów tj. do tak zwanego stanu ustalonego. Zakres badań kontrolnych obejmował analizę biologiczną osadu czynnego metodą Madoniego, Oznaczano między innymi grupy kluczowe mikrofauny, liczbę taksonów oraz liczebność organizmów. W ściekach dopływających i odpływających z reaktorów przeprowadzono oznaczenia ChZT oraz stężenia FA, a w bioreaktorach suchej masy osadu. Skuteczność oczyszczania formaldehydu określano między innymi na podstawie stopnia eliminacji FA oraz zanieczyszczeń wyrażonych jako ChZT.

Proces prowadzono w warunkach hodowli ciągłej osadu czynnego, dozując ścieki wraz z FA do reaktorów przy użyciu pompy perystaltycznej. Oczyszczone ścieki z komór napowietrzania przepływały do osadnika wtórnego, skąd odpływały do zbiornika ścieków oczyszczonych, a zsedymetowany osad podlegał recyrkulacji. Eksperyment przy danym stężeniu formaldehydu prowadzono do uzyskania stanu ustalonego, tj. odpowiedniego stężenia FA w odpływie w jednym z bioreaktorów.





Rys. 1. Schemat urządzenia do biodegradacji FA w polu magnetycznym

### 3.1. BADANIA KONTROLNE

Badania chemiczne ścieków dopływających i odpływających

Oznaczano:

- formaldehyd według PN-C-04593:1971
- pH pehametrem CPC-501 firmy ELMETRON
- ChZT według PN-ISO 6060:2006

Skład ścieków syntetycznych: stosowano ścieki syntetyczne wg Weinbergera zgodnie z PN-87/C04616/10 o składzie: bulion ( $75 \text{ mg/dm}^3$ ), pepton ( $50 \text{ mg/dm}^3$ ), mocznik ( $30 \text{ mg/dm}^3$ ), octan sodu ( $100 \text{ mg/dm}^3$ ), NaCl ( $30 \text{ mg/dm}^3$ ), KCl ( $7 \text{ mg/dm}^3$ ),  $\text{CaCl}_2$  ( $7 \text{ mg/dm}^3$ ),  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ( $50 \text{ mg/dm}^3$ ),  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $63 \text{ mg/dm}^3$ ),  $\text{NaHCO}_3$  ( $168 \text{ mg/dm}^3$ ), skrobia ( $100 \text{ mg/dm}^3$ ). Do ścieków dodawano FA z roztworu formaliny.

Badania biologiczne

Analiza biologiczna osadu czynnego – określenie klasy osadu wg Madoniego (1994)

Oznaczanie suchej masy osadu wg PN-78/C-04541

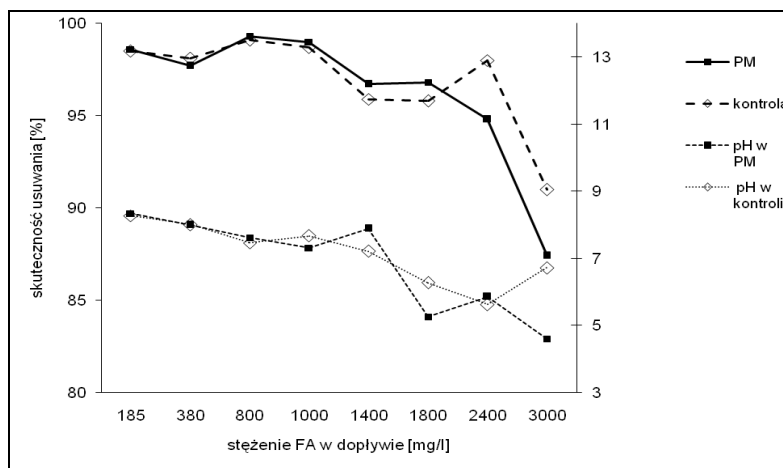
Parametry technologiczne

Obliczono parametry technologiczne prowadzenia procesu: obciążenie reaktora ładunkiem zanieczyszczeń ( $\text{mg ChZT}/(\text{dm}^3 \cdot \text{d})$  i  $\text{mg FA}/(\text{dm}^3 \cdot \text{d})$ ) oraz obciążenie biomasy reaktora ładunkiem zanieczyszczeń ( $\text{mg ChZT}/(\text{mg} \cdot \text{d})$  i  $\text{mg FA}/(\text{mg} \cdot \text{d})$ ).

## 4. WYNIKI BADAŃ

Na podstawie przeprowadzonych badań (tab. 1, rys. 2) biodegradacji formaldehydu w komorze eksponowanej w PM oraz reaktorze kontrolnym, odnotowano bardzo wysoką

i zbliżoną skuteczność eliminacji FA przy stężeniach w dopływie 185–2400 mg/dm<sup>3</sup> na poziomie 94,8–99,3% dla obydwu reaktorów. Dla najwyższego stężenia FA w dopływie równego 3000 mg/dm<sup>3</sup> stwierdzono spadek efektywność usuwania FA w obu komorach. Nie zaobserwowano jednak znaczących różnic pomiędzy reaktorami (w PM-87,4% i 91% w K). W zakresie stężeń 185–800 mg FA/dm<sup>3</sup> w dopływie do reaktorów kontrolnego i eksponowanego w PM, FA eliminowany był do poziomu od 2,5 do 7,2 mg/dm<sup>3</sup>. Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 8 lipca 2004 r. w sprawie warunków jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, najwyższe dopuszczalne stężenie formaldehydu w odprowadzanych ściekach nie powinno przekraczać 2 mg/dm<sup>3</sup>.



Rys. 2. Skuteczność usuwania FA i wartości pH w procesie oczyszczania syntetycznych ścieków metodą osadu czynnego w czasie ekspozycji w PM 16 mT

Skuteczność usuwania zanieczyszczeń wyrażonych jako ChZT (tab. 1, rys. 2) w reaktorze eksponowanym w PM 16 mT oraz w reaktorze kontrolnym, dla stężeń FA w dopływie w zakresie 185–1400 mg/dm<sup>3</sup> była zbliżona i wysoka (86–94%). Natomiast dla wyższych stężeń FA w dopływie (1800–3000 mg/dm<sup>3</sup>) zaobserwowano spadek efektywności usuwania zanieczyszczeń dla obu reaktorów. Dla PM wyniosła ona od 85,8–57,7%, a dla bioreaktora kontrolnego 83–61,7%. Dla stężenia w dopływie równego 3000 mg FA/l skuteczność usuwania zanieczyszczeń wyrażonych jako ChZT w reaktorze kontrolnym była o 6,6 % wyższa niż w PM. Jednocześnie dla stężeń powyżej 1400 mg FA/dm<sup>3</sup> w dopływie, zaobserwowano znaczny spadek wartości pH, z ok. 7 w odpływach z obu reaktorów, do wartości w zakresie 5,9–4,6 (PM) i 6,7–5,6 w kontroli (rys. 2). Od tego stężenia zaobserwowano także zanik organizmów należących do kluczowych grup osadu czynnego według Madoniego. Obniżenie efektu oczyszczania ścieków w PM w ostatnim etapie badań w porównaniu z kontrolą mogło wynikać, poza różnicami w pH, z wyższego obciążenia

osadu ładunkiem zanieczyszczeń ( FA i ChZT) w reaktorze w PM aniżeli w kontrolnym (tab.1).

Tabela 1. Zestawienie wyników badań chemicznych i biologicznych w procesie oczyszczania syntetycznych ścieków z FA metodą osadu czynnego w czasie ekspozycji w PM 16 mT

Parametry/Oznaczenie		Badanie po dniach procesu								
		2	8	15	18	36	43	50	63	
Obciążenie reaktora ładunkiem zanieczyszczeń [mg/dm <sup>3</sup> *d]	FA	185	380	800	1000	1400	1800	2400	3000	
	ChZT	734	1311	3274	2851	3427	3528	4700	6000	
Obciążenie biomasy ładunkiem zanieczyszczeń [mg/mg*d]	FA	PM	0,082	0,148	0,339	0,609	1,014	3,333	1,846	4,411
		K	0,093	0,161	0,329	0,641	1,206	1,607	3,333	3,750
	ChZ	PM	0,326	0,512	1,387	1,738	2,483	6,533	3,615	8,824
		T	0,371	0,556	1,347	1,828	2,954	3,150	6,528	7,500
Stężenie FA w dopływie [mg/dm <sup>3</sup> ]		<b>185</b>	<b>380</b>	<b>800</b>	<b>1000</b>	<b>1400</b>	<b>1800</b>	<b>2400</b>	<b>3000</b>	
Indeks biotyczny Madniego (IBO)	PM	6	6	6	5	5	1	0	0	
	K	5	1	1	5	5	1	0	0	
Klasa osadu	PM	II	II	II	III	III	IV	IV	IV	
	K	III	IV	IV	III	III	IV	IV	IV	

K- reaktor kontrolny

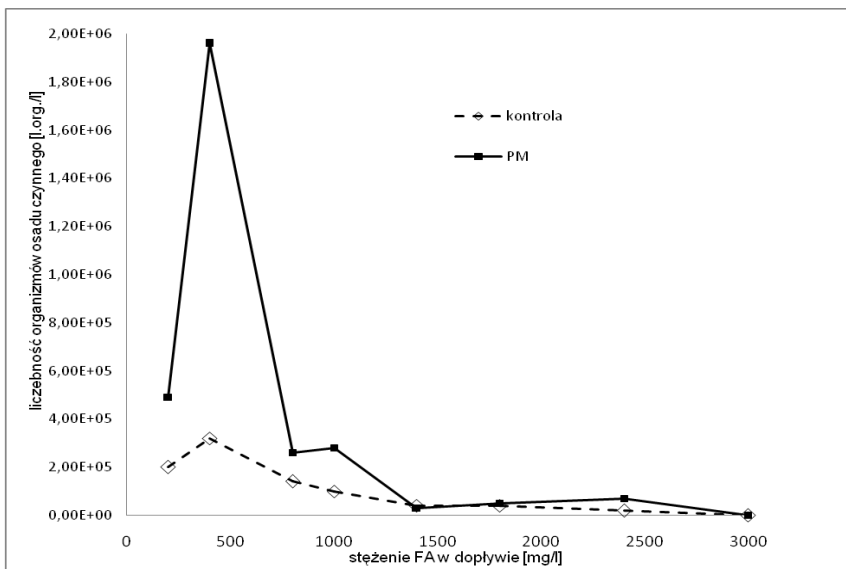
PM- reaktor w polu magnetycznym

Indeks biotyczny Madniego wskazywał, że przy stężeniu FA w ściekach dopływających do 800 mg FA/dm<sup>3</sup>, klasa jakości osadu w PM (tab.1) świadczyła o większej stabilności i aktywności osadu czynnego w porównaniu z kontrolą (klasa II, a w reaktorze kontrolnym – klasa IV).

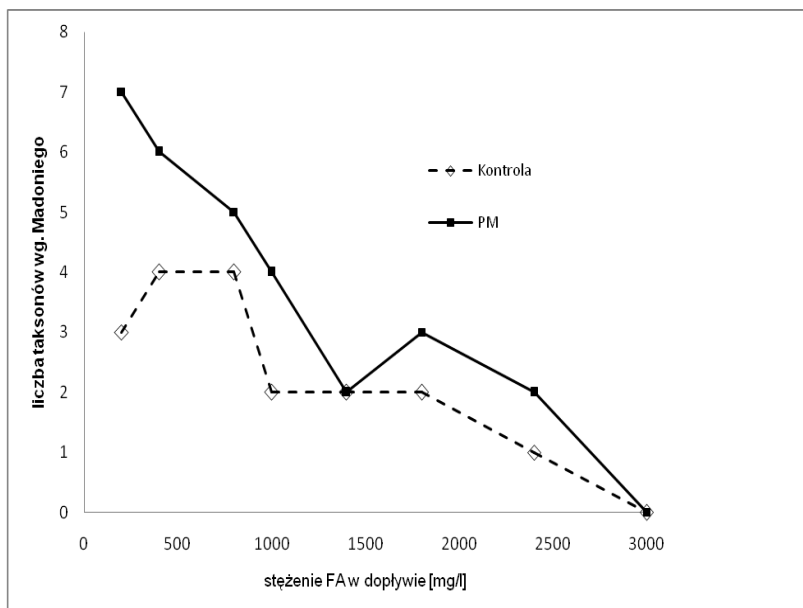
Analiza mikroskopowa wykazała pozytywny wpływ PM na liczebność organizmów w biocenozie osadu czynnego (rys. 3). W reaktorze eksponowanym w PM była ona na ogół wyższa niż w kontrolnym. Od stężenia FA w dopływie 380 mg/dm<sup>3</sup> obserwowano w reaktorze kontrolnym stały spadek liczebności organizmów, natomiast w reaktorze eksponowanym w PM wyraźne obniżenie liczebności organizmów stwierdzono dopiero od stężenia 1400 mg FA/dm<sup>3</sup>. Przy najwyższym stężeniu FA w dopływie w obu reaktorach nie zaobserwowano już żadnych żywych organizmów. Spowodowane było to prawdopodobnie gwałtownym obniżeniem pH (rys. 2, tab.1).

Badania wykazały również wpływ pola PM na bioróżnorodność organizmów w biocenozie osadu czynnego. Liczba jednostek taksonomicznych (wg Madniego) w obu reaktorach była stosunkowo niska (7÷0). W komorze eksponowanej w PM stwierdzono jednak większą liczbę taksonów w porównaniu z kontrolą (rys. 4). W obu reaktorach obserwowano

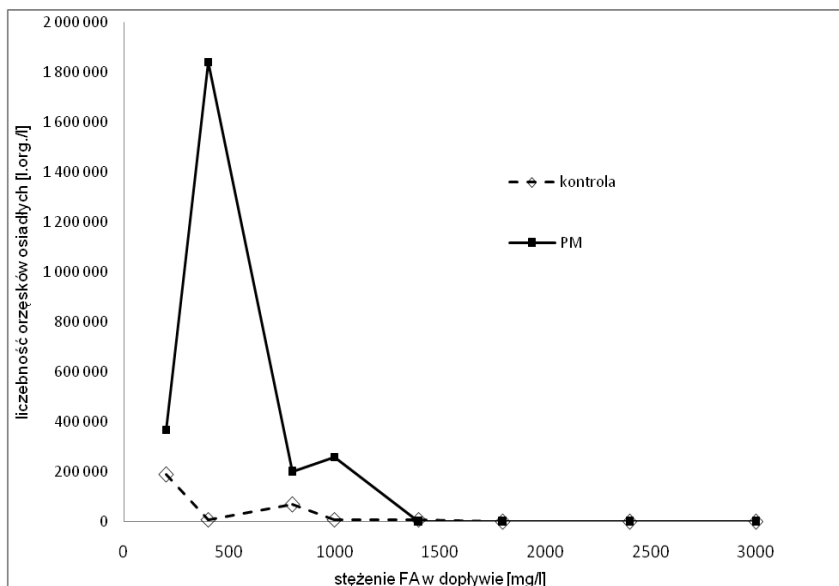
no na ogół spadek liczby taksonów wraz ze wzrostem stężenia FA w ściekach dopływających.



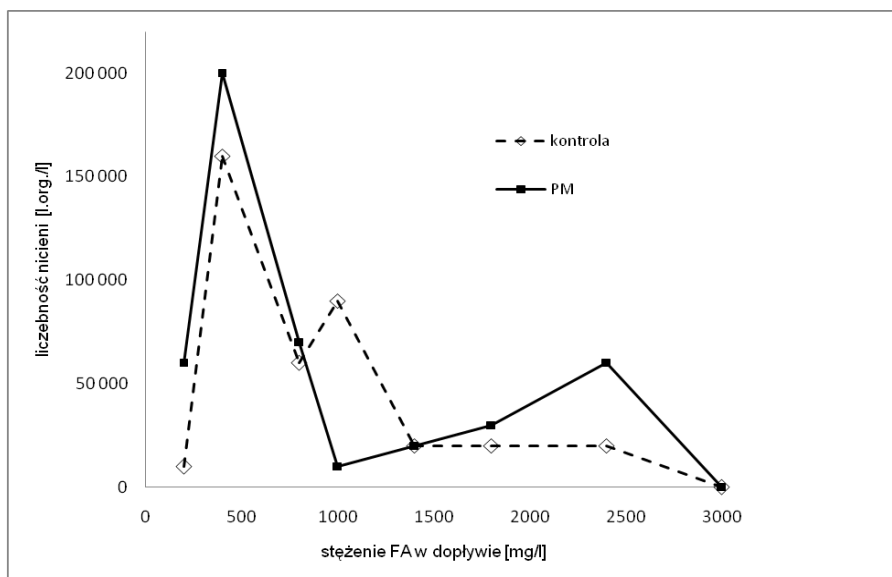
Rys. 3. Wpływ PM 16 mT na liczebność organizmów wyższych w osadzie czynnym



Rys. 4. Wpływ PM 16 mT na bioróżnorodność osadu czynnego



Rys. 5. Wpływ PM 16 mT na liczebność orzęsków osiadłych w osadzie czynnym



Rys. 6. Wpływ PM 16 mT na liczebność nicieni w osadzie czynnym

Wykazano także, że pole magnetyczne miało wpływ na występowanie orzęsków osiadłych. W stężeniach do 1400 mg FA/dm<sup>3</sup> w dopływie ich udział w strukturze dominacyj-

nej osadu czynnego (wg Madoniego) był znacznie wyższy w komorze w PM w porównaniu z bioreaktorem kontrolnym (rys. 5). W stężeniu  $> 1400 \text{ mg FA/dm}^3$  orzęski osiadłe nie występowały w osadzie czynnym.

Liczebność nicieni w biocenozie osadu czynnego była w obu bioreaktorach stosunkowo duża i w reaktorze w PM była wyższa niż w kontroli w zakresie stężeń  $185\text{--}1000 \text{ mg FA/dm}^3$  oraz  $1800\text{--}2400 \text{ mg FA/dm}^3$  w dopływie (rys. 6).

## 5. WNIOSKI

Skuteczność biodegradacji formaldehydu i zanieczyszczeń wyrażonych jako ChZT w zakresie stężeń w dopływie  $185\text{--}1800 \text{ mg FA/dm}^3$  była wysoka i nie zależała od ekspozycji w polu magnetycznym.

Zaobserwowano spadek efektywności eliminacji FA dla najwyższego stężenia FA w dopływie, bez znaczących różnic w obu komorach (91% w kontroli, 87,4% w PM).

Dla stężenia w dopływie  $3000 \text{ mg FA/dm}^3$  skuteczność usuwania zanieczyszczeń wyrażonych jako ChZT w reaktorze kontrolnym była o 6,6% wyższa niż w PM.

W obu reaktorach zaobserwowano spadek efektywności usuwania zanieczyszczeń wyrażonych jako ChZT (w PM  $85,8\text{--}57,7\%$ , w kontroli  $83\text{--}61,7\%$ ) dla stężeń FA w dopływie ( $1800\text{--}3000 \text{ mg/dm}^3$ ).

Dla stężeń powyżej  $1400 \text{ mg FA/dm}^3$  w dopływie zaobserwowano znaczny spadek pH w odpływach z obu reaktorów.

Obniżenie efektu oczyszczania ścieków w PM, w ostatnim etapie badań w porównaniu z kontrolą, mogło wynikać z obniżenia pH oraz wyższego obciążenia osadu ładunkiem zanieczyszczeń w reaktorze w PM niż w reaktorze kontrolnym.

Bioróżnorodność organizmów była większa w PM niż w kontroli.

PM wywierało pozytywny wpływ na występowanie robaków obłych w osadzie czynnym.

Wykazano także, że pole magnetyczne miało pozytywny wpływ na występowanie orzęsków osiadłych.

Badania wykazały, że stosowanie PM o indukcji 16 mT w procesie biodegradacji FA (do stężenia  $1400 \text{ mg FA/dm}^3$  w dopływie) miało pozytywny wpływ na organizmy osadu czynnego i ich różnorodność biologiczną.

## LITERATURA

- [1] BINHI V.N., *Magnetobiology. Underlying Physical Problems*. Academic Press, Elsevier, 2002
- [2] CHEN H., LI X., *Effects of static magnetic field on synthesis of polyhydroxyalkanoates from different short-chain acids by activated sludge*, *Bioresource Technology*, 2008, Vol. 99, 5538–5544.
- [3] CIOP – PIB, Formaldehyd, 2007.

- [4] GUEVORKIAN K., VALLES J.M.JR., *Paramecium caudatum* with static magnetic fields, *Biophysical Journal*, 2006, Vol. 90, 3004–3011.
- [5] JANOSZ-RAJCZYK M., TOMSKA A., *Wpływ pola magnetycznego na proces oczyszczania ścieków metodą osadu czynnego*, *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, 2006, Vol. 2, 28–31.
- [6] JI Y., WANG Y., SUN J., YAN T., LI J., ZHAO T., YIN X., SUN CH., *Enhancement of biological treatment of wastewater by magnetic field*, *Bioresource Technology*, 2010, Vol. 101, 8535–8540.
- [7] KRZEMIENIEWSKI M., DĘBOWSKI M., JANCZUKOWICZ W., PESTA J., *Effect of sludge conditioning by chemical methods with magnetic field application*, *Polish Journal of Environmental Studies*, 2003, Vol. No12, 5: 595–605.
- [8] ŁEBKOWSKA M., RUTKOWSKA NAROŻNIAK A., PAJOR E., *Effect of a static magnetic field of 7 mT on formaldehyde biodegradation in industrial wastewater from urea-formaldehyde resin production by activated sludge*, *Bioresource Technology*, 2013, Vol. 132, 78–83.
- [9] ŁEBKOWSKA M., RUTKOWSKA NAROŻNIAK A., PAJOR E., POCHANKE Z., *Effect of a static magnetic field on formaldehyde biodegradation in wastewater by activated sludge*, *Bioresource Technology*, 2011, Vol. 102, 8777–8782.
- [10] ŁEBKOWSKA M., *Wpływ stałego pola magnetycznego na biodegradację związków organicznych*, *Praca habilitacyjna*, Politechnika Warszawska *Prace naukowe, Inżynieria Sanitarna i Wodna* 13, Warszawa 1991.
- [11] MADONI, P., *A sludge biotic index (SBI) for the evaluation of the biological performance of activated sludge plant based on the microfauna analysis*, *Water Research*, 1994, Vol. 28, No. 1, 67–75.
- [12] MIYAKOSHI J., *Effects of static magnetic fields at the cellular level*, *Progress in Biophysics and Molecular Biology*, 2005, Vol. 87, No. 2-3, 213–223.
- [13] PAJOR E., GRABIŃSKA-ŁONIEWSKA A., *Wykorzystanie immobilizowanych hodowli grzybów mikroskopowych do biodegradacji formaldehydu występującego w ściekach mocznikowo-formaldehydowych*, *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN*, 2002, Vol. 11, 447–458.
- [14] ROZPORZĄDZENIE MINISTRA ŚRODOWISKA z dnia 8 lipca 2004 w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego.
- [15] RUTKOWSKA NAROŻNIAK A., PAJOR E., *Wpływ stałego pola magnetycznego 7mT na organizmy osadu czynnego w procesie biodegradacji formaldehydu*, *Ochrona środowiska i zasobów naturalnych*, 2011, Vol. 49, 389–397.
- [16] RUTKOWSKA NAROŻNIAK A., *Zastosowanie stałego pola magnetycznego do intensyfikacji biodegradacji zanieczyszczeń w ściekach*, *Rozprawa doktorska*, Warszawa, 1997.
- [17] TOMSKA A., WOLNY L., *Enhancement of biological wastewater treatment by magnetic field exposure*, *Desalination*, 2007, Vol. 222, 368–373.
- [18] ZHANG P., YIN R., CHEN Z., WU L., YU Z., *Genotoxic effect of superconducting static magnetic field (SMFs) on wheat (*Triticum aestivum*) pollen mother cells (PMCs)*, *Plasma Science and Technology*, 2007, Vol. 9, No. 2, 241–247.

#### IMPACT OF A STATIC MAGNETIC FIELD OF 16 MT ON ACTIVATED SLUDGE ORGANISMS IN THE PROCESS OF FORMALDEHYDE BIODEGRADATION

The aim of the study was to determine the impact of a static magnetic field (MF) of 16 mT on formaldehyde (FA) biodegradation in synthetic wastewater and on organisms of activated sludge. Research results indicated that the biodegradation efficiencies measured as COD removal and FA removal were very high and not dependent on MF when the initial FA concentration in wastewater was from 185 to

1800 mg/L. When the FA concentration in raw wastewater exceeded 1800 mg/L, a decrease in pollutants biodegradation was observed, both in the bioreactor exposed to MF and in control reactor. When the initial FA concentration in wastewater was >1400 mg/L, pH of treated wastewater from both reactors decreased considerably. Moreover, the number of organisms belonging to the key groups in activated sludge according to Madoni also declined. It was proved that MF had a positive impact on the presence of attached ciliates when FA concentration in raw wastewater was below 1400 mg/L. Microscopic observations showed that MF had also a positive effect on the presence of roundworms. Biodiversity of organisms determined by Madoni method was usually higher in the activated sludge exposed to MF than in control reactor. Research proved that MF application of 16 mT in biodegradation process of FA in concentration below 1400 mg/L had a positive effect on activated sludge organisms and their biodiversity.



Katarzyna RYCHLEWSKA, Krystyna KONIECZNY\*

## **ZASTOSOWANIE DETEKTORA FPD/FID DO POMIARU STĘŻENIA SIARKI (TIOFENU) W BENZYNIE**

Oznaczanie zawartości siarki w benzynie jest bardzo ważne zarówno z punktu widzenia przemysłu petrochemicznego, jak również z uwagi na coraz bardziej zaostrzane wymogi dotyczące zawartości tego pierwiastka w paliwach. Jedną ze współczesnych technik chemii analitycznej, która pozwala na uzyskanie miarodajnych informacji w wyniku analizy konkretnej próbki jest chromatografia gazowa. W pracy przedstawiono możliwość zastosowania chromatografii GC-FPD/FID do kontroli analitycznej procesu perwaporacyjnego odsiarczania mieszaniny modelowej *n*-heksan/tiofen symulującej benzynę krakingową. Zastosowanie podwójnego detektora FPD/FID pozwoliło na jednoczesną rejestrację sygnału pochodzącego od węglowodoru (detektor płomieniowo-jonizacyjny) oraz tiofenu (detektor płomieniowo-fotometryczny). Ponadto, możliwe było porównanie dwóch detektorów o różnych charakterystykach – liniowego detektora FID oraz nieliniowego detektora FPD, w przypadku którego uzyskiwana zależność ma charakter potęgowej. Przedstawiona procedura analityczna umożliwiła oznaczenie ilościowe tiofenu z różną efektywnością. Wyniki uzyskiwane z detektora FID charakteryzowały się większą dokładnością niż te pochodzące z detektora FPD. Wykładnik potęgowej w przypadku krzywej kalibracyjnej dla detektora FPD odbiegał od teoretycznej wartości 2 i wyniósł 2,4077.

### **1. WSTĘP**

Zgodnie ze Światową Kartą Paliw jak również Dyrektywą Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/30/WE z dnia 23 kwietnia 2009 roku, zawartość siarki w benzynie nie może przekraczać 10 ppm [2, 9]. Produkty spalania związków siarkoorganicznych obecnych w paliwie stanowią tlenki siarki będące trucizną konwerterów katalitycznych, które są częścią układu wydechowego pojazdów z silnikiem o zapłonie iskrowym. Zmniejszenie aktywności konwertera na skutek jego „zatrucia” SO<sub>x</sub> powoduje wzrost emisji NO<sub>x</sub>, tlenku węgla (II) oraz lotnych związków organicznych (LZO) [6].

---

\* Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, Zakład Chemii Środowiska i Procesów Membranowych, ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, katarzyna.rychlewska@polsl.pl.

Bardzo istotna jest zatem praca nad opracowaniem nowych technologii pozwalających na obniżenie zawartości siarki do wymaganego poziomu przy jednoczesnym minimalnym wpływie na właściwości eksploatacyjne paliw, ale także możliwość kontroli zawartości tego pierwiastka zarówno na etapie produkcji paliw, jak i w produkcji końcowym.

Detektor płomieniowo-jonizacyjny FID, będący detektorem uniwersalnym pozwalającym na oznaczenie ilościowe i jakościowe szerokiego spektrum związków chemicznych, reaguje na zmiany ustalonego w trakcie przepływu czystego gazu nośnego potencjału między elektrodą polaryzującą a elektrodą zbiorczą. Zmiana potencjału wywołana jest wzrostem natężenia prądu na skutek jonizacji dopływającego do detektora eluatu [8]. Detektor FPD był pierwszym powszechnie używanym selektywnym detektorem wykorzystywanym do analizy zawartości siarki. Detektor FPD stanowi modyfikację detektora płomieniowo-jonizacyjnego (FID), w której jest rejestrowana wielkość natężenia światła emitowanego przez eluujące związki powracające do stanu podstawowego po pobudzeniu w płomieniu palnika wodorowego. W detektorze FPD, podobnie jak w detektorze FID, związki zawierające siarkę spalane są w bogatym płomieniu wodór – powietrze. Wbudowany filtr monochromatyczny umożliwia przejście tylko jednej z fal o określonej długości. Spaleniu związków siarki w płomieniu wodorowo-tlenowym bogatym w wodór o charakterze redukcyjnym towarzyszy powstanie takich indywiduów, jak  $HS^*$ ,  $S^*$ ,  $S_2^*$ ,  $SO^*$ ,  $H_2S$ ,  $SO_2$  [1, 3, 5, 7, 8], które przechodzą w stan wzbudzenia, a następnie emitują promieniowanie, którego maksimum przypada na długość fali 394 nm podczas powrotu do stanu podstawowego. Zjawisko to określane jest mianem chemiluminescencji. Intensywność promieniowania jest miarą zawartości związków siarki w próbce. Filtr monochromatyczny umożliwia przejście tylko jednej z fal o określonej długości. Kolumna fotopowielacza stosowana jest do pomiaru ilości światła i wytworzonego sygnału. Odpowiedź detektora na związki zawierające siarkę jest nieliniowa – intensywność sygnału jest teoretycznie proporcjonalna do pierwiastka kwadratowego ze stężenia oznaczanego związku, tzn. wartość wykładnika potęgowego jest zbliżona do 2. W praktyce wartości wykładnika zależą od parametrów analizy, jak również od natury samego związku i przyjmują wartości różne od 2 [1, 3, 7, 8].

Mimo iż detektor FPD nie jest zupełnie selektywny, jest około 100,000 razy bardziej czuły na związki siarki w porównaniu z węglowodorami. Detektor FPD może być połączony z detektorem FID i dodatkowo wyposażony w elektrodę zbiorczą oraz elektrometr, który będzie jednocześnie rejestrował sygnał pochodzący od obecnych w próbce węglowodorów [4].

W pracy przedstawiono możliwość zastosowania chromatografii GC-FPD/FID do kontroli analitycznej procesu perwaporacyjnego odsiarczania mieszaniny modelowej *n*-heksan/tiofen symulującej benzynę krakingową. Zastosowanie podwójnego detektora FPD/FID pozwoliło na jednoczesną rejestrację sygnału pochodzącego od węglowodoru (detektor płomieniowo-jonizacyjny) oraz tiofenu (detektor płomieniowo-

fotometryczny). Z uwagi na identyczne parametry analizy, możliwe było ponadto porównanie precyzji dwóch detektorów o różnych charakterystykach – liniowego detektora FID oraz nieliniowego detektora FPD, w przypadku którego uzyskiwana zależność ma charakter potęgowy.

## 2. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

### 2.1. MATERIAŁY

Do przygotowania roztworów wzorcowych wykorzystano tiofen (99,5%, ekstra czysty, wolny od benzenu) firmy Acros-Organics oraz, jako rozpuszczalnik do chromatografii, dichlorometan ( $\geq 99,9\%$ , czda, ACS, ISO) firmy Sigma-Aldrich Poland Sp. z o.o. Mieszaninę modelową symulującą benzynę przygotowano wykorzystując tiofen (99,5%, ekstra czysty, wolny od benzenu) firmy Acros Organics oraz *n*-heksan ( $\geq 99\%$ , czda, ACS, Ph. Eur.) firmy Sigma-Aldrich Poland Sp. z o.o.

### 2.2. ANALIZA CHROMATOGRAFICZNA

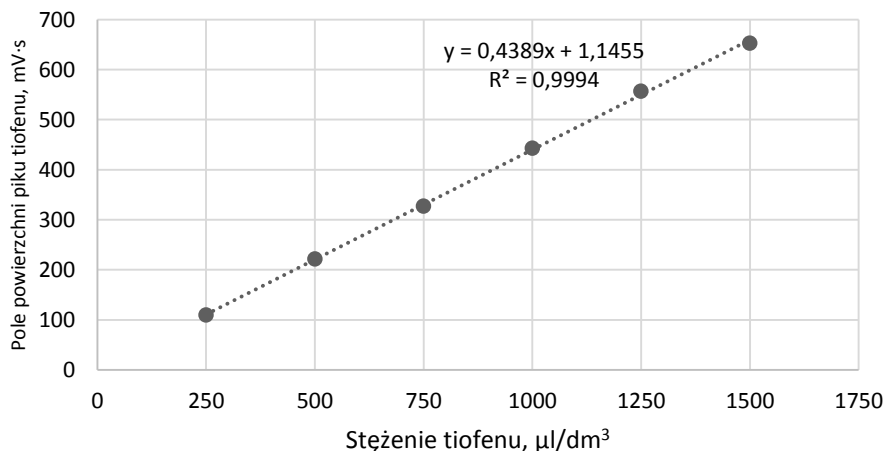
Badania prowadzone były techniką chromatografii gazowej przy użyciu chromatografu SRI Instruments 8610C wyposażonego w podwójny detektor FPD/FID (płomieniowo-fotometryczny/płomieniowo-jonizacyjny) oraz kolumnę kapilarną DB-1 MTX firmy Restek (0,5  $\mu\text{m}$ , 0,53 mm $\times$ 60 m). Objętość próbki wynosiła 1  $\mu\text{l}$ . Próbkę dozowano manualnie przy użyciu mikrostrzykawki firmy SGE Analytical Science o pojemności 10  $\mu\text{l}$ . Czas retencji tiofenu wynosił 3,45 min. Czas retencji dla *n*-heksanu obecnego w próbkach z procesu odsiarczania wynosił 2,36 min. Stosowanym gazem nośnym był wodór. Temperatura dozownika, pieca oraz detektora wynosiła odpowiednio 100 °C, 70 °C i 200 °C. Przed wykonaniem analizy kolumna była każdorazowo kondycjonowana. Szybkość przepływu gazu nośnego, wodoru oraz powietrza wynosiła odpowiednio 20 cm<sup>3</sup>/min, 40 cm<sup>3</sup>/min i 100 ml/min. Aby zapewnić wysoką czystość gazów, przez chromatografem zainstalowano dodatkowe filtry SGT Inline Super Clean<sup>TM</sup> – Inline Combi Moisture/Hydrocarbon dla powietrza oraz Inline Triple Moisture /Hydrocarbon/ Oxygen H<sub>2</sub> specific dla wodoru.

### 2.3. KALIBRACJA

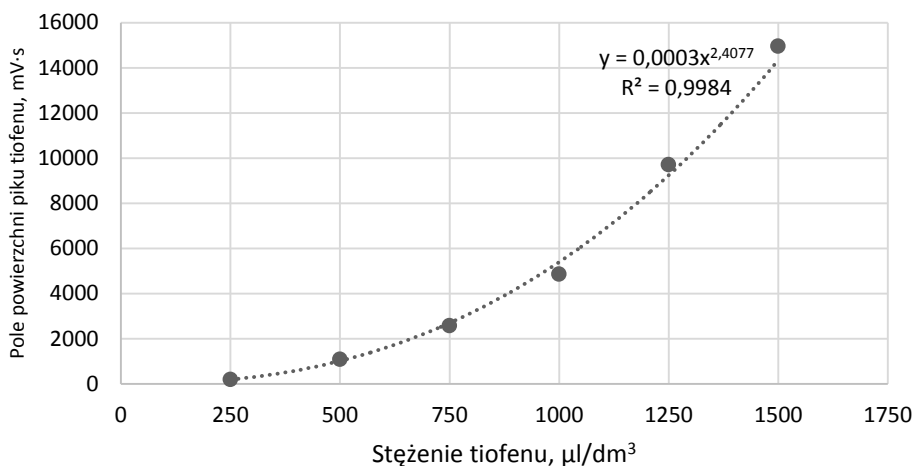
W celu wyznaczenia krzywych kalibracyjnych przygotowano roztwór tiofenu w dichlorometanie o stężeniu równym 1500  $\mu\text{l}/\text{dm}^3$ . Roztwór następnie rozcieńczono tak, aby uzyskać roztwory wzorcowe o stężeniu kolejno 250, 500, 1000, 1250 oraz

1500  $\mu\text{l}/\text{dm}^3$ .

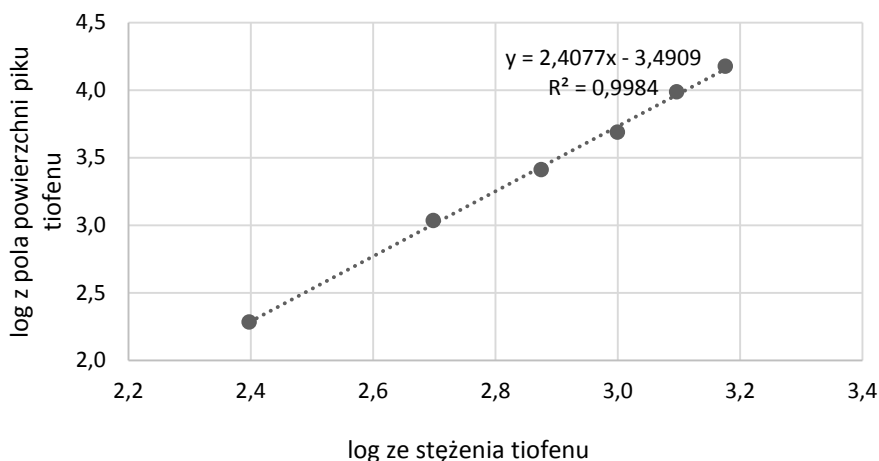
Zależność funkcyjną  $c_T = f(A_T)$  odpowiedzi detektora FID (rys. 1) sprawdzono metodą regresji liniowej. Z wyznaczonej zależności wynika, iż w badanym zakresie, sygnał w detektorze był wprost proporcjonalny do stężenia tiofenu ( $R^2 = 0,9994$ ). W przypadku sygnału z detektora FPD, w celu obliczenia wartości wykładnika potęgowego  $a$ , wyznaczono potęgową zależność  $A_T = kC_T^a$  (rys. 2) oraz zależność  $\log(A_T)$  vs  $\log C_T$  (rys. 3).



Rys. 1. Zależność pomiędzy powierzchnią pików a stężeniem tiofenu – detektor FID



Rys. 2. Zależność pomiędzy powierzchnią pików a stężeniem tiofenu – detektor FPD



Rys. 3. Zależność pomiędzy log z pola powierzchni pików tiofenu a log ze stężenia tiofenu – detektor FPD

Wykładnik potęgowy  $a$ , którego wartość zależy od parametrów analizy oraz natury oznaczanego związku zawierającego siarkę, odbiegał od teoretycznej wartości 2 i wyniósł 2,4077. Liniowa zależność  $\log(A_T)$  vs  $\log(C_T)$  ( $R^2 = 0,9984$ ) świadczy o niezachodzeniu zjawiska samowygaszania, które może mieć miejsce w przypadku próbek o dużym stężeniu związku zawierającego siarkę. Samowygaszanie wzbudzonych atomów siarki zachodzi na skutek oddziaływania z innymi atomami znajdującymi się nadal w stanie podstawowym, które mogą pochłaniać promieniowanie emitowane przez atomy wracające do stanu podstawowego [1, 5].

### 3. WYNIKI BADAŃ

#### 3.1. ANALIZA SKŁADU PRÓBKII NADAWY O ZNANYM STĘŻENIU – DETEKTOR FID

W celu sprawdzenia krzywej kalibracyjnej, w pierwszej kolejności dokonano analizy składu przygotowanej modelowej nadawy *n*-heksan/tiofen o stężeniu tiofenu 350  $\mu\text{l}/\text{dm}^3$ , 650  $\mu\text{l}/\text{dm}^3$  i 1300  $\mu\text{l}/\text{dm}^3$ .

Stężenie tiofenu w oparciu o dane z detektora FID wyliczono w oparciu o równanie (1):

$$C_T = \frac{(A_T - 1,1455)}{0,4389} \quad (1)$$

gdzie:

$C_T$  – stężenie tiofenu,  $\mu\text{l}/\text{dm}^3$ ;

$A_T$  – pole powierzchni pików tiofenu,  $\text{mV}\cdot\text{s}$ .

Obliczone wartości stężeń tiofenu w badanych próbkach przedstawione zostały w Tabelach 1–3.

Tabela 1. Precyzja odpowiedzi detektora FID – 350  $\mu\text{l}/\text{dm}^3$

Pole powierzchni pików tiofenu, $\text{mV}\cdot\text{s}$	Stężenie próbki, $\mu\text{l}/\text{dm}^3$	Błąd pomiaru	
		$\Delta x$	$\delta$ , %
139,1753	339	11	3,14
136,5730	334	16	4,57
144,2970	351	11	0,29
<b>140,0151</b>	<b>341</b>		

Tabela 2. Precyzja odpowiedzi detektora FID - 650  $\mu\text{l}/\text{dm}^3$

Pole powierzchni pików tiofenu, $\text{mV}\cdot\text{s}$	Stężenie próbki, $\mu\text{l}/\text{dm}^3$	Błąd pomiaru	
		$\Delta x$	$\delta$ , %
274,2040	644	6	0,93
279,0073	653	3	0,46
272,7040	639	11	1,69
<b>272,3051</b>	<b>645</b>		

Tabela 3. Precyzja odpowiedzi detektora FID – 1300  $\mu\text{l}/\text{dm}^3$

Pole powierzchni pików tiofenu, $\text{mV}\cdot\text{s}$	Stężenie próbki, $\mu\text{l}/\text{dm}^3$	Błąd pomiaru	
		$\Delta x$	$\delta$ , %
607,2538	1389	89	6,85
546,2312	1253	47	3,62
593,9143	1360	60	4,62
<b>583,4664</b>	<b>1336</b>		

Średnie wartości stężenia tiofenu dla badanych próbek wyznaczone w oparciu o dane z detektora FID wynosiły odpowiednio 341  $\mu\text{l}/\text{dm}^3$  (tab. 1), 645  $\mu\text{l}/\text{dm}^3$  (tab. 2) oraz 1336  $\mu\text{l}/\text{dm}^3$  (tab. 3) i były zbliżone do ich rzeczywistych wartości. Błąd względny dla przeprowadzonych pomiarów nie przekraczał 5% co świadczy o wiarygodności uzyskanych wyników.

## 3.2. ANALIZA SKŁADU PRÓBKII NADAWY O ZNANYM STĘŻENIU – DETEKTOR FPD

Stężenie tiofenu dla danych z detektora FPD wyliczone zostało w oparciu o równanie (2):

$$C_T = \left(\frac{A_T}{0,0003}\right)^{1/2,4077} \quad (2)$$

gdzie:

$C_T$  – stężenie tiofenu,  $\mu\text{l}/\text{dm}^3$ ;

$A_T$  – pole powierzchni pików tiofenu,  $\text{mV}\cdot\text{s}$ .

Wartości stężeń tiofenu w badanych próbkach, obliczone na podstawie równania (2), przedstawione zostały w Tabelach 4–6.

Tabela 4. Precyzja odpowiedzi detektora FPD - 350  $\mu\text{l}/\text{dm}^3$ 

Pole powierzchni pików tiofenu, $\text{mV}\cdot\text{s}$	Stężenie próbki, $\mu\text{l}/\text{dm}^3$	Błąd pomiaru	
		$\Delta x$	$\delta$ , %
452,1200	368	18	5,14
385,4244	345	20	1,43
421,4120	358	8	2,29
<b>419,6521</b>	<b>357</b>		

Tabela 5. Precyzja odpowiedzi detektora FPD - 650  $\mu\text{l}/\text{dm}^3$ 

Pole powierzchni pików tiofenu, $\text{mV}\cdot\text{s}$	Stężenie próbki, $\mu\text{l}/\text{dm}^3$	Błąd pomiaru	
		$\Delta x$	$\delta$ , %
1648,2796	642	8	1,23
1722,5226	630	20	3,08
1738,5556	644	6	0,93
<b>1703,1193</b>	<b>639</b>		

Tabela 6. Precyzja odpowiedzi detektora FPD - 1300  $\mu\text{l}/\text{dm}^3$ 

Pole powierzchni pików tiofenu, $\text{mV}\cdot\text{s}$	Stężenie próbki, $\mu\text{l}/\text{dm}^3$	Błąd pomiaru	
		$\Delta x$	$\delta$ , %
9800,2578	1321	21	1,62
10354,1626	1351	20	3,92
10441,4788	1356	56	4,31
<b>10198,6331</b>	<b>1343</b>		

Średnie wartości stężenia tiofenu dla badanych próbek wyznaczone w oparciu o dane z detektora FPD wynosiły odpowiednio  $357 \mu\text{l}/\text{dm}^3$  (tab. 4),  $639 \mu\text{l}/\text{dm}^3$  (tab. 5) oraz  $1343 \mu\text{l}/\text{dm}^3$  (tab. 6) i były zbliżone do ich rzeczywistych wartości. Błąd względny dla przeprowadzonych pomiarów nie przekraczał 6% co świadczy o wiarygodności uzyskanych wyników. Należy jednak zaznaczyć, że skład mieszaniny nie był skomplikowany i udało się uzyskać dobry rozdział pików, co ograniczyło niekorzystne zjawisko wygaszania (tzw. quenchingu) chemiluminescencji siarki [4, 6] spowodowane obecnością dwutlenku węgla pochodzącego ze spalania koeluujących węglowodórów, które to zjawisko skutkuje obniżeniem odpowiedzi detektora.

#### 4. PODSUMOWANIE

Omówiona procedura analityczna umożliwia oznaczenie ilościowe stężenia siarki (tiofenu). Sygnał otrzymywany z detektora FID i FPD pozwalał na stosunkowo precyzyjną analizę zawartości tiofenu w badanych próbkach prostej mieszaniny modelowej. Wykładnik potęgowy w przypadku krzywej kalibracyjnej dla detektora FPD odbiegał od teoretycznej wartości 2 i wyniósł 2,4077. W przypadku sygnału z detektora FID obserwowano dobrą powtarzalność wyników. Niewielkie rozbieżności obserwowane dla detektora FPD mogą wynikać z faktu, iż w przypadku bardzo czułego na stężenie siarki detektora FPD, nawet niewielkie różnice w objętości nastrzykiwanej próbki mogą prowadzić do błędów. Mimo wszystko błąd względy dla przeprowadzonych pomiarów nie przekraczał 5% w przypadku detektora FID oraz 6% dla detektora FPD. Należy jednak zaznaczyć, że skład mieszaniny nie był skomplikowany i udało się uzyskać dobry rozdział pików co ograniczyło niekorzystne zjawisko wygaszania (tzw. quenchingu) chemiluminescencji siarki, które może stanowić kłopot w przypadku analizy składu próbek o bardziej skomplikowanym składzie.

*Praca naukowa finansowana ze środków Narodowego Centrum Nauki w ramach projektu 2013/09/B/ST8/04065.*

#### LITERATURA

- [1] BERUBE P.-R., PARKINSON P.-D. HALL E.-R., *Measurement of reduced sulfur compound contained in aqueous matrices by direct injection into a gas chromatograph with flame photometric detector*, Journal of Chromatography A, 1999, Vol. 830, 485–489.
- [2] DYREKTYWA PARLAMENTU EUROPEJSKIEGO I RADY 2009/30/WE z dnia 23 kwietnia 2009.
- [3] EATON W.-C., *Use of the Flame Photometric Detector Method for Measurement of Sulfur Dioxide in Ambient Air*. A Technical Assistance Document, United State Environmental Protection Agency, Virginia, 1978.



- [4] [http://www.sri-instruments-europe.com/en/products/gc\\_detectors/fidfpd.php](http://www.sri-instruments-europe.com/en/products/gc_detectors/fidfpd.php).
- [5] KALONTAROV L., JING H., AMIRAV A., CHESKIS S., *Mechanism of sulfur emission quenching in flame photometric detectors*, Journal of Chromatography A, 1995, Vol. 696, 245–256.
- [6] LEFLAIVE P., LEMBERTON J.-C., PEROT G., MIRGAIN C., CARRIAT J.-Y., COLIN J.-M., *On the origin of sulfur impurities in fluid catalytic cracking gasoline – reactivity of thiophene derivatives and of their possible precursors under FCC conditions*, Applied Catalysis A, 2002, Vol. 227.
- [7] LIAO J., ZHANG Y., WANG W., LI X., CHANG L., *Detection of thiophene and CS<sub>2</sub> in coking benzene using GC-FPD*, Proceedings 2011 International Conference on Computer Distributed Control and Intelligent Environmental Monitoring, Institute of Electrical and Electronics Engineers, Changhai, 2011, 44–47.
- [8] MCNAIR H.-M., MILLER J.-M., *Basic Gas Chromatography*, A John Wiley & Sons, Inc., Publication, New Jersey, 2009.
- [9] World-Wide Fuel Charter, Fourth Edition, September 2013.

#### APPLICATION OF FPD/FID COMBO DETECTOR FOR MEASUREMENT OF SULPHUR (THIOPHENE) CONCENTRATION IN GASOLINE

Determination of sulfur content in gasoline is very important for the petrochemical industry as well as because of increasingly tightened requirements for the content of this element in fuel. One of the modern techniques of analytical chemistry that allows to obtain reliable results of the analysis of a particular sample is gas chromatography. The paper presents the possibility of using GC-FPD/FID for analytical control of pervaporative desulfurization process model of *n*-hexane/thiophene mixture simulating FCC gasoline. The use of dual FPD/FID detector allowed for simultaneous recording of hydrocarbon signal (flame ionization detector) and sulfur compounds (flame-photometric detector) signals. In addition, it was possible to compare the detectors with different characteristics - linear FID and non-linear FPD, for which signal intensity is theoretically proportional to the square of the sulfur concentration in the flame. The presented analytical procedure allows for quantification of thiophene with varying efficiency. The results obtained with the FID have greater accuracy than those from the FPD detector. Exponent in the case of the calibration curve for the FPD detector deviate from the theoretical value of 2 and amounted 2.4077.

Joanna RYSCHKA\*

## **BADANIE EFEKTYWNOŚCI PROCESU OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW W ZŁOŻU TARCZOWYM NAPĘDZANYM POWIETRZEM**

W pracy przedstawiono wyniki badań przeprowadzonych na laboratoryjnym modelu złoża tarczowego napędzanego powietrzem, pracującego w technologii hybrydowej. W celu sprawdzenia efektywności usuwania związków organicznych wyrażonych ChZT, przeprowadzono sześć serii pomiarowych dla urządzenia pracującego w technologii hybrydowej oraz dla porównania w technologii osadu czynnego. Wyniki badań pokazały, że średnia efektywność usuwania związków organicznych wyrażonych ChZT w przypadku technologii hybrydowej wynosiła 85%, podczas gdy w przypadku zastosowania technologii osadu czynnego średnia efektywność usuwania związków organicznych wyrażonych ChZT wynosiła 71%. W pracy przedstawiono również propozycję podziału obrotowych złóż biologicznych. Jako kryteria podziału przyjęto: rodzaj wypełnienia, głębokość zanurzenia wypełnienia, napęd złoża oraz stosowaną technologię.

### 1. WSTĘP

Obrotowe złoża biologiczne są znane pod różnymi nazwami; jako złoża tarczowe, złoża walcowe czy też obrotowe biologiczne filtry. Począwszy od pierwszego opatentowanego obrotowego złoża biologicznego, które składało się z obrotowego wydrążonego cylindra wykonanego z drewnianych listew, następowały różne modyfikacje w konstrukcji obrotowych złóż biologicznych. Najczęściej spotykanym obrotowym złożem biologicznym jest złożo tarczowe, które zbudowane jest z tarcz osadzonych na poziomym wale. Wał z tarczami podczas obrotu zanurza się w zbiorniku wypełnionym ściekami [17].

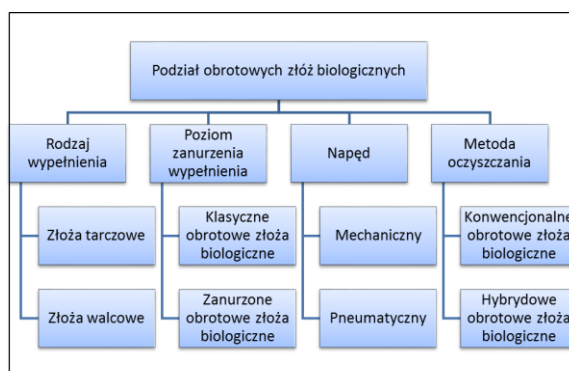
---

\* Politechnika Opolska, Wydział Mechaniczny, Katedra Techniki Ciepłej i Aparatury Przemysłowej, ul. St. Mikołajczyka 5, 45-271 Opole, j.ryschka@doktorant.po.edu.pl.

Technologia oczyszczania ścieków w obrotowych złożach biologicznych polega na tym, że osadzone na wale wypełnienie złoża podczas obrotów zanurzone jest w ściekach. Wypełnienie jest podłożem dla przyrostu błony biologicznej. W momencie zanurzenia oraz w czasie częściowego wynurzenia wypełnienia złoża, zachodzi transport substratu organicznego zawartego w ściekach do błony biologicznej. Podczas wynurzenia błona biologiczna osiadła na wypełnieniu zostaje natleniona w wyniku kontaktu z powietrzem atmosferycznym. Tlen dostarczany jest do ścieków podczas mieszania za sprawą obrotów wału oraz w wyniku wnikania tlenu z powierzchni błony biologicznej. Za sprawą sił ścinających fragmenty błony biologicznej odrywają się od powierzchni wypełnienia, a następnie usuwane są w osadniku wtórnym lub w filtrze. Obroty wału są wywołane najczęściej za pomocą napędu mechanicznego, ale mogą być również wywołane za pomocą sprężonego powietrza. Obrotowe złoża biologiczne umieszczane są w budynkach lub przykrywane są pokrywami [3, 16, 17].

### 1.1. OBROTOWE ZŁOŻA BIOLOGICZNE

Podziału obrotowych złożów biologicznych można dokonać według różnych kryteriów. Można wydzielić następujące kryteria podziału: ze względu na rodzaj wypełnienia, ze względu na poziom zanurzenia wypełnienia, ze względu na stosowany rodzaj napędu oraz ze względu na stosowaną technologię. Zaproponowany podział przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Zaproponowany podział obrotowych złożów biologicznych

### 1.2. PODZIAŁ ZE WZGLĘDU NA RODZAJ WYPEŁNIENIA

Ze względu na rodzaj wypełnienia zaproponowano podział obrotowych złożów biologicznych na złoża tarczowe i walcowe.

W tarczowych złożach biologicznych wypełnieniem są tarcze wykonane najczęściej z tworzywa sztucznego. W celu zwiększenia ich powierzchni właściwej stosowano różne modyfikacje począwszy od gładkich powierzchni poprzez różnego typu pofałdowania, siatki aż do bardziej skomplikowanych powierzchni. Rozwój oraz zmiany w powierzchni tarcz wraz z licznymi rysunkami przedstawiono w pracy [8]. Jednakże im bardziej skomplikowana powierzchnia tarcz, tym wyższe koszty ich produkcji. Tarcze wykorzystywane w złożach tarczowych są produkowane z polistyrenu, poliwęglanowych płyt lub wysokiej gęstości polietylenu i innych. Polietylen wysokiej gęstości zawierający inhibitory UV takie jak sadza jest materiałem najczęściej używanym i jest dostępny w różnych konfiguracjach lub wzorach pofałdowań. Marszczenia podnoszą stabilność strukturalną, poprawiają transfer masy i zwiększają dostępną powierzchnię. W skali laboratoryjnej przebadano różne modyfikacje tradycyjnych tarcz, a wyniki dotyczące usuwania zanieczyszczeń były pozytywne. Aby zwiększyć powierzchnię dla błony biologicznej i objętość, zmodyfikowano tarcze poprzez dołączenie do ich powierzchni porowatych siatek. Przyczepiano także warstwę pianki poliuretanowej na plastikowych dyskach w celu zwiększenia przyczepności organizmów nitkowatych [3].

W złożach walcowych wypełnieniem jest korpus (stelaż) w kształcie walca z umieszczonymi w nim kształtkami z tworzywa sztucznego, które mogą być trwale zamocowane do stelażu lub luźno umieszczone [1]. W laboratorium i w skali pilotażowej kształtki luźno umieszczone w stelażu walcowym były z powodzeniem stosowane jako substytuty dla tarcz. Takie wypełnienie zapewnia większą powierzchnię dla przyczepienia biofilmu porównując do złoża tarczowego o tych samych wymiarach, przyczyniając się do wyższej efektywności wymiany masy spowodowanej wzrostem turbulencji. Poza tym zużywają mniej energii i koszty wytwarzania stanowią 1/3 kosztów dla tarcz. Zastosowano różne rodzaje kształtek takie jak pierścienie Pall oraz cylindryczne elementy z tworzyw sztucznych w charakterystycznych rozmiarach. Badania zastosowania złoża walcowego do oczyszczania ścieków zanieczyszczonych związkami azotu przedstawiono w pracy [12]. Wyniki badań wykazały, że złożo walcowe jest najlepszym systemem oczyszczania ścieków ze względu na niskie zużycie energii i wysoką efektywność usuwania związków organicznych.

Istnieją również złoża walcowe, w których w stelażu o kształcie walca umieszczone są zwoje rurek wykonanych z tworzywa sztucznego, w których umieszczono rurki o mniejszej średnicy. Stosowane są także umieszczone w walcowatym stelażu rury perforowane. Efektywność oczyszczania w tego typu złożu walcowym w porównaniu do klasycznego złoża tarczowego badano w pracy [6], w której stwierdzono wyższą efektywność usuwania związków organicznych w przypadku złoża z perforowanymi rurami.

### 1.3. PODZIAŁ ZE WZGLĘDU NA POZIOM ZANURZENIA WYPEŁNIENIA

Ze względu na poziom zanurzenia powierzchni wypełnienia zaproponowano podział na klasyczne złoża obrotowe z 40% zanurzeniem oraz zanurzone obrotowe złoża biologiczne z zanurzeniem 70–90%.

Zazwyczaj w tlenowych procesach oczyszczania ścieków w obrotowych złożach biologicznych stosuje się 40% zanurzenie powierzchni wypełnienia. Złoża te są najpowszechniejszym typem obrotowych złóż biologicznych, a ich działanie opisane jest w licznych publikacjach. Wśród korzyści w działaniu klasycznych obrotowych złóż biologicznych w porównaniu do zraszanych złóż biologicznych można wyróżnić możliwość kontrolowania błony biologicznej. Klasyczne obrotowe złoża biologiczne są również odporne na szokowe obciążenia hydrauliczne i organiczne. Do zalet można również zaliczyć niskie zużycie energii oraz prostotę działania. W porównaniu do metody osadu czynnego, klasyczne obrotowe złoża biologiczne mogą reagować szybciej i lepiej „dochodzą do siebie” z warunków wysokiego obciążenia ładunkiem zanieczyszczeń organicznych lub substancjami toksycznymi, które występują w oczyszczaniu ścieków [11, 16, 17].

Zanurzone obrotowe złoża biologiczne powstały jako modyfikacja klasycznych obrotowych złóż biologicznych. Zwiększenie zanurzenia powierzchni wypełnienia miało na celu zmniejszenie obciążenia wału i łożysk. Zanurzone obrotowe złoża biologiczne pracują przy zanurzeniu wypełnienia wynoszącym 70-90%. Z powodu zmniejszenia transferu tlenu w zanurzonych obrotowych złożach biologicznych stosowane jest dodatkowe napowietrzanie, jednak najczęściej są one napędzane za pomocą sprężonego powietrza [3]. Zanurzone obrotowe złoża biologiczne są w szczególności odpowiednie do wysoko obciążonych ścieków przemysłowych, w miejscach z ograniczoną dostępną przestrzenią i wykazują korzyści w działaniu podobne do klasycznych obrotowych złóż biologicznych. Duża głębokość zanurzenia w połączeniu z napędem pneumatycznym obniża koszty utrzymania, działania i konserwacji. W procesie oczyszczania w zanurzonego obrotowym złożu biologicznym nie występuje recyrkulacja osadu, co niweluje potrzebę wykorzystania pomp osadowych i związanych z tym kosztów pompowania. Duże fragmenty oderwanej błony biologicznej osiadają lepiej niż osady z procesu osadu czynnego, powodując mniejsze obciążenie osadnika wtórnego. W porównaniu do systemu napowietrzania w metodzie osadu czynnego, który wymaga okresowego czyszczenia i konserwacji lub wymiany, w zanurzonych obrotowych złożach biologicznych używane są grubopęcherzykowe dyfuzory, które wymagają sporadycznego czyszczenia i konserwacji [3, 11, 16].

### 1.4. PODZIAŁ ZE WZGLĘDU NA RODZAJ NAPĘDU

Obrotowe złoża biologiczne mogą być z napędem mechanicznym lub za pomocą sprężonego powietrza.

Napęd mechaniczny stosowany w obrotowych złożach biologicznych zawiera się w dwóch głównych kategoriach: napęd łańcuchowy i napęd bezpośredni. W obu kategoriach występują silnik, pas napędowy do reduktora i podwójne lub potrójne reduktory napędowe. Podwójne reduktory są stosowane w modelach z napędem łańcuchowym, a potrójne reduktory są stosowane w modelach z bezpośrednim napędem. Siła napędowa silnika i reduktora musi być w stanie uruchomić i utrzymać wał z wypełnieniem w ruchu, podczas zanurzenia i obciążenia przyrostem biologicznym [20]. Obrotowe złoża biologiczne z napędem mechanicznym zostały również wyposażone w system dodatkowego napowietrzania. Początkowo system ten wprowadzano do klasycznych obrotowych złożów biologicznych z 40% zanurzeniem powierzchni tarcz. W późniejszym czasie zostało to ulepszone przez wprowadzenie jednostek, w których wypełnienie zanurzone było w 80–90% swojej powierzchni i posiadały one również system dodatkowego napowietrzania [18].

Systemy napędzane powietrzem zostały wprowadzone jako adaptacja napowietrzanych obrotowych złożów biologicznych wykorzystująca wznoszące się powietrze do napędu obrotów wału z wypełnieniem. Ruch obrotowy następował wskutek łapania pęcherzyków powietrza w nakładkach powietrznych, które montowano na obwodach tarcz. Powietrze dostarczano do układu za pomocą dyfuzorów umieszczonych na dnie zbiornika. Na początku system ten zastosowano w klasycznych obrotowych złożach biologicznych z wypełnieniem zanurzonym w 40%, jednak bardziej korzystne okazało się prawie całkowite zanurzenie powierzchni tarcz, co doprowadziło do powstania połączonego systemu obrotowych złożów biologicznych z metodą osadu czynnego [18]. Przykładem złoża obrotowego z napędem powietrznym, w którym zastosowano nakładki powietrzne jest model Aero-Surf [13]. Innymi konstrukcjami wykorzystującymi sprężone powietrze do obrotu wału są: złożo Archimede, złożo obrotowe Stählematic oraz złożo obrotowe obracane sprężonym powietrzem REX–USA [1, 9, 15]. Porównanie obrotowych złożów napędzanych powietrzem zestawiono w pracy [9].

#### 1.5. PODZIAŁ ZE WZGLĘDU NA ZASTOSOWANĄ TECHNOLOGIĘ

Ze względu na zastosowaną technologię zaproponowano podział obrotowych złożów biologicznych na metodę obrotowych złożów biologicznych wykorzystujących w procesie oczyszczania głównie błonę biologiczną oraz metodę hybrydową (zespólną, kombinowaną) obrotowych złożów biologicznych, w której ścieki oczyszczane są zarówno za pomocą błony biologicznej osiadłej na wypełnieniu oraz osadu czynnego unoszącego się w ściekach przepływających przez zbiornik [1]. Warto zaznaczyć, że technologię hybrydową potraktowano jako połączenie dwóch rodzajów biomasy w jednym zbiorniku (reaktorze).

Obrotowe złoża biologiczne, w których oczyszczanie odbywa się za pomocą błony biologicznej to najczęściej klasyczne obrotowe złoża biologiczne z napędem mechanicznym, których tarcze zanurzone są w ściekach do około 40% swojej powierzchni.

Obrotowe złoża biologiczne pracujące w technologii hybrydowej nie są nowością. Jednym z pierwszych procesów, w którym połączono technologię osadu czynnego z obrotowym złożem biologicznym w jednym zbiorniku była metoda CABM<sup>TM</sup> (Carter Activated Biofilm Method). Metoda ta wykorzystywała jako złożo obrotowe proces Bio-Drum. Bio-Drum należy do grupy walcowych złoż biologicznych i zbudowane jest ze stalowego cylindra, w którym umieszczono polietylenowe kulki. Projekt oraz opis działania procesu przedstawiono w pracy [5].

Innym przykładem obrotowego złoża tarczowego pracującego w technologii hybrydowej jest proces Surfact, który został wykorzystany do modernizacji istniejących oczyszczalni ścieków opartych na procesie osadu czynnego w celu zwiększenia efektywności oczyszczania, bez konieczności rozbudowy istniejącego obiektu. W systemie Surfact zastosowano tarcze modelu AeroSurf. System Surfact może być wykorzystany do modernizacji przeciążonych systemów osadu czynnego lub stanowić system oczyszczania w nowo powstałych oczyszczalniach ścieków. Do zalet z zastosowania systemu Surfact można zaliczyć wyższą efektywność oczyszczania uzyskaną dzięki dodatkowej biomacie w postaci błony biologicznej osiadłej na tarczach. Charakterystyczną cechą procesu jest stabilność i odporność na niekontrolowane zmiany obciążenia hydraulicznego lub na zróżnicowane obciążenia ładunkiem organicznym. Dokładny opis procesu oraz wnioski z badań pilotażowych i w skali technicznej przedstawiono w pracy [4].

Kolejnym przykładem złoża tarczowego pracującego w technologii hybrydowej jest tlenowy reaktor procesu TNCU. Proces TNCU jest modyfikacją procesu A2/O polegającą na umieszczeniu w zbiornikach beztlenowym i anoksycznym całkowicie zanurzonych tarczowych złoż biologicznych, a w zbiorniku tlenowym częściowo zanurzonych złoż tarczowych. Badania w skali pilotażowej wykazały, że efektywność usuwania związków organicznych wyrażonych BZT<sub>5</sub> wynosiła 96%, azotu całkowitego 70%, efektywność usuwania azotu ogólnego wynosiła 96,7% a fosforu całkowitego również 96,7%. Kolejną modyfikacją procesu TNCU było dodanie złoża tarczowego częściowo zanurzonego wyłącznie do tlenowego reaktora tworząc proces TNCU-II [2, 14, 19].

Specjalną konstrukcję obrotowych złoż biologicznych opisuje E. Kempa w pracy [7]. W zbiorniku wypełnionym mieszaniną osadu czynnego ze ściekami umieszczone są rotory z nasadkami rurowymi lub koszykowymi. Poza funkcją napowietrzania rotor stanowi miejsce osadzania błony biologicznej pracując jako obrotowe złożo biologiczne. Stąd oczyszczanie ścieków odbywa się za pomocą dwóch rodzajów biomasy. Do wymienionych przez autora zalet systemu można zaliczyć: dużą powierzchnię dla wytworzenia błony biologicznej, podwyższony wiek osadu, intensywne napowietrzanie, równomierne wymieszanie zawartości komory, a także niższe koszty budowy i eksploatacji [7].

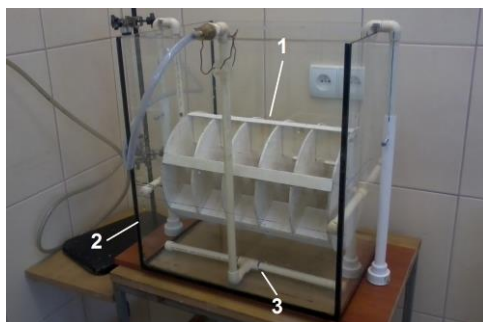
Przegląd dostępnej literatury wskazuje na niewielką ilość rozwiązań złoż tarczowych napędzanych powietrzem pracujących w technologii hybrydowej. Wśród opisa-

nych przykładów technologii hybrydowej jedynie proces Surfact i złoże obrotowe Stählermatic posiadają napęd powietrzny. Połączenie napędu pneumatycznego oraz technologii hybrydowej może przynieść znaczne korzyści w usuwaniu związków organicznych ze ścieków, zwiększając jej efektywność.

Celem prezentowanych badań było sprawdzenie efektywności usuwania związków organicznych wyrażonych ChZT w zmodyfikowanym modelu złoża tarczowego napędzanego powietrzem pracującego w technologii hybrydowej oraz porównanie uzyskanych wyników z efektywnością usuwania związków organicznych wyrażonych ChZT dla osadu czynnego, po wyjęciu tarcz ze zbiornika. W badaniach wstępnych opisanych w pracy [10] w celu porównania sprawdzono efektywność usuwania związków organicznych wyrażonych ChZT dla samej błony względem usuwania związków organicznych wyrażonych ChZT dla całego urządzenia, nie wykonano osobnych pomiarów wyłącznie dla technologii osadu czynnego.

## 2. METODYKA BADAŃ

Badania przeprowadzono w laboratoryjnym modelu złoża tarczowego napędzanego za pomocą sprężonego powietrza. Budowę modelu przed modyfikacją oraz wstępne badania wykonane po raz pierwszy na skonstruowanym modelu przedstawiono w pracy [10]. W celu uniknięcia problemów w działaniu układu opisanych we wspomnianej pracy wykonano modyfikację modelu oraz przeprowadzono jego kalibrację wykorzystując wodę wodociągową. Wyniki kalibracji przedstawiono w pracy [9], kalibracja modelu pozwoliła wybrać najbardziej optymalne ułożenie otworów w układzie napowietrzającym oraz odpowiednią szerokość płytek zamontowanych do istniejącego zespołu tarcz. Wybrano układ napowietrzający z 54 otworami o średnicy 0,8 mm oraz płytki o szerokości 20 mm. Budowę modelu po przebudowie przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Obiekt badawczy: 1 – zespół tarcz z zamontowanymi płytkami, 2 – szklany zbiornik, 3 – układ napowietrzający



Badania wykonano na podstawie wcześniej ustalonej procedury pomiarów [10], aby możliwe było porównanie wyników badań.

W początkowym etapie badań zaszczerpiono układ osadem czynnym z oczyszczalni ścieków w Opolu i dodawano do układu syntetyczne ścieki o składzie podanym w tabeli 1, w celu uzyskania przyrostu biomasy zarówno w formie osadu czynnego, jak i w postaci błony biologicznej na powierzchni tarcz.

Tabela 1. Skład syntetycznych ścieków użytych w badaniach

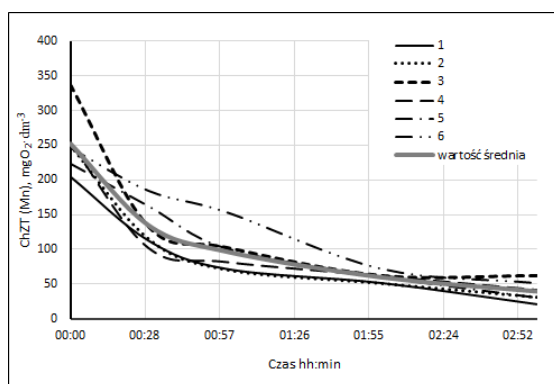
Nazwa związku lub wzór chemiczny	Stężenie, $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$
Mleko w proszku odtuszczone	0,310
Glukoza	0,307
$\text{NH}_4\text{Cl}$	0,109
$\text{K}_2\text{HPO}_4$	0,050
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	0,020
$\text{NaCl}$	0,008
$\text{MgSO}_4$	0,002
$\text{CaCl}_2$	0,007

W pierwszym tygodniu nastąpił znaczny przyrost kłaczków osadu czynnego natomiast na powierzchni tarcz przyrost błony biologicznej był znikomy. Aby sprawdzić co jest przyczyną tak słabego przyrostu błony biologicznej zrzucano całkowicie powstałą błonę z jednej tarczy i zwiększono chropowatość jej powierzchni. Jednak nie zanotowano poprawy w osiadaniu biomasy na powierzchni tarcz. Dlatego też postanowiono wymienić układ napowietrzający na modyfikację z mniejszą liczbą otworów czyli 10 otworów o średnicy 0,8 mm. Po kilku dniach od wymiany błona biologiczna zaczęła osiadać na powierzchni tarcz. Kolejnym problemem okazało się osiadanie osadu na dnie zbiornika, który zaczął zagniwać. Konieczne było ręczne mieszanie zawartości zbiornika, aby uniknąć wydzielania się odorów. W celu zniwelowania tego problemu postanowiono obniżyć oś obrotu o 45 mm oraz zwiększono przepływ powietrza na rotametrze do wartości  $350 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ , którą utrzymywano do końca etapu badawczego. Po ustabilizowaniu się warunków można było rozpocząć etap badawczy, który trwał od 7.06 do 16.07.2014 roku.

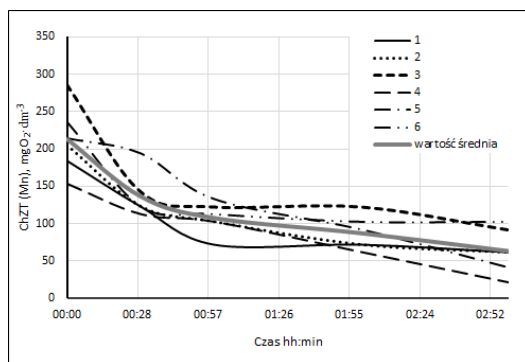
W okresie badawczym wykonywano oznaczenia zawartości tlenu rozpuszczonego metodą Winklera oraz utlenialność czyli ChZT metodą nadmanganianową. Badano również stężenie osadu oraz pH ścieków. Obniżenie ChZT sprawdzano zarówno dla układu pracującego w technologii hybrydowej jak i dla samego osadu czynnego w zbiorniku. Średnia prędkość obrotowa w okresie badawczym wynosiła 9 obr/min dla stałego przepływu powietrza.

### 3. WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

W okresie badawczym zanotowano wahania zawartości tlenu rozpuszczonego w ściekach od wartości  $0,8 \text{ mg O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$  do wartości  $8,6 \text{ mg O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$ , średnia zawartość tlenu rozpuszczonego w okresie badawczym wynosiła  $6,2 \text{ mg O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$ . Warto zaznaczyć, że minimalna zawartość w tym zakresie została oznaczona w dniu awarii sprężarki. Wartość pH mieściła się w zakresie 6–7, jednak w końcowej części etapu badawczego spadła do wartości około 5–6. Wartości średnie sześciu serii pomiarowych dla technologii hybrydowej i technologii osadu czynnego przedstawiono na rysunku 3 oraz 4.



Rys. 3. Obniżenie ChZT w zależności od czasu napowietrzania dla technologii hybrydowej



Rys. 4. Obniżenie ChZT w zależności od czasu napowietrzania dla osadu czynnego

W pierwszej serii pomiarowej w przypadku użycia technologii hybrydowej wartość ChZT spadła z  $205 \text{ mg O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$  do  $21 \text{ mg O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$ . Obliczona na podstawie tych wartości efektywność usuwania związków organicznych wyrażonych ChZT wynosiła 90%. W przypadku wykorzystania technologii osadu czynnego wartość ChZT spadła

z 184 mg  $O_2 \cdot dm^{-3}$  do 62 mg  $O_2 \cdot dm^{-3}$ , natomiast efektywność usuwania związków organicznych wyrażonych ChZT wynosiła 66%. Porównując ilościowo obniżenie ChZT obliczono, że w przypadku technologii hybrydowej spadek wynosił 184 mg  $O_2 \cdot dm^{-3}$  natomiast przy użyciu osadu czynnego 122 mg  $O_2 \cdot dm^{-3}$ . Na podstawie tych wartości obliczono udział błony biologicznej w obniżeniu ChZT, który wynosił 33%.

W drugiej serii pomiarowej w przypadku użycia technologii hybrydowej wartość ChZT spadła z 251 mg  $O_2 \cdot dm^{-3}$  do 31 mg  $O_2 \cdot dm^{-3}$ . Obliczona na podstawie tych wartości efektywność usuwania związków organicznych wyrażonych ChZT wynosiła 88%. W przypadku wykorzystania technologii osadu czynnego wartość ChZT spadła z 204 do 62 mg  $O_2 \cdot dm^{-3}$ , natomiast efektywność usuwania związków organicznych wyrażonych ChZT wynosiła 70%. Porównując ilościowo obniżenie ChZT obliczono, że w przypadku technologii hybrydowej spadek wynosił 220 mg  $O_2 \cdot dm^{-3}$  natomiast przy użyciu osadu czynnego 143 mg  $O_2 \cdot dm^{-3}$ . Na podstawie tych wartości obliczono udział błony biologicznej w obniżeniu ChZT, który wynosił 35%.

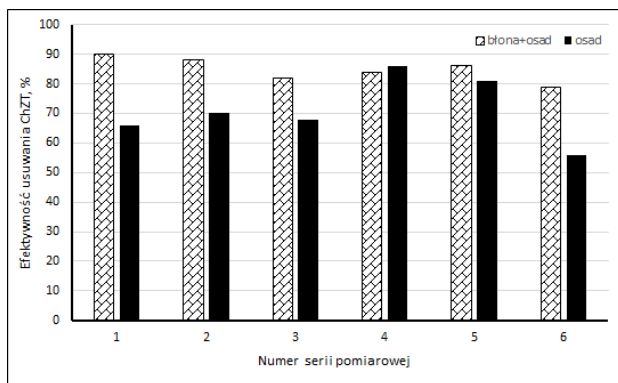
W trzeciej serii pomiarowej w przypadku użycia technologii hybrydowej wartość ChZT spadła z 338 mg  $O_2 \cdot dm^{-3}$  do 62 mg  $O_2 \cdot dm^{-3}$ . Obliczona na podstawie tych wartości efektywność usuwania związków organicznych wyrażonych ChZT wynosiła 82%. W przypadku wykorzystania technologii osadu czynnego wartość ChZT spadła z 286 mg  $O_2 \cdot dm^{-3}$  do 92 mg  $O_2 \cdot dm^{-3}$ , natomiast efektywność usuwania związków organicznych wyrażonych ChZT wynosiła 68%. Porównując ilościowo obniżenie ChZT obliczono, że w przypadku technologii hybrydowej spadek wynosił 276 mg  $O_2 \cdot dm^{-3}$  natomiast przy użyciu osadu czynnego 194 mg  $O_2 \cdot dm^{-3}$ . Na podstawie tych wartości obliczono udział błony biologicznej w obniżeniu ChZT, który wynosił 30%.

W czwartej serii pomiarowej w przypadku użycia technologii hybrydowej wartość ChZT spadła z 253 mg  $O_2 \cdot dm^{-3}$  do 41 mg  $O_2 \cdot dm^{-3}$ . Obliczona na podstawie tych wartości efektywność usuwania związków organicznych wyrażonych ChZT wynosiła 84%. W przypadku wykorzystania technologii osadu czynnego wartość ChZT spadła z 154 mg  $O_2 \cdot dm^{-3}$  do 21 mg  $O_2 \cdot dm^{-3}$ , natomiast efektywność usuwania związków organicznych wyrażonych ChZT wynosiła 86%. Porównując ilościowo obniżenie ChZT obliczono, że w przypadku technologii hybrydowej spadek wynosił 212 mg  $O_2 \cdot dm^{-3}$  natomiast przy użyciu osadu czynnego 133 mg  $O_2 \cdot dm^{-3}$ . Na podstawie tych wartości obliczono udział błony biologicznej w obniżeniu ChZT, który wynosił 38%.

W piątej serii pomiarowej w przypadku użycia technologii hybrydowej wartość ChZT spadła z 222 mg  $O_2 \cdot dm^{-3}$  do 30 mg  $O_2 \cdot dm^{-3}$ . Obliczona na podstawie tych wartości efektywność usuwania związków organicznych wyrażonych ChZT wynosiła 86%. W przypadku wykorzystania technologii osadu czynnego wartość ChZT spadła z 215 mg  $O_2 \cdot dm^{-3}$  do 41 mg  $O_2 \cdot dm^{-3}$ , natomiast efektywność usuwania związków organicznych wyrażonych ChZT wynosiła 81%. Porównując ilościowo obniżenie ChZT obliczono, że w przypadku technologii hybrydowej spadek wynosił 192 mg  $O_2 \cdot dm^{-3}$  natomiast przy użyciu osadu czynnego 173 mg  $O_2 \cdot dm^{-3}$ . Na podstawie tych wartości obliczono udział błony biologicznej w obniżeniu ChZT, który wynosił 10%.

W szóstej serii pomiarowej w przypadku użycia technologii hybrydowej wartość ChZT spadła z  $246 \text{ mg O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$  do  $52 \text{ mg O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$ . Obliczona na podstawie tych wartości efektywność usuwania związków organicznych wyrażonych ChZT wynosiła 79%. W przypadku wykorzystania technologii osadu czynnego wartość ChZT spadła z  $235 \text{ mg O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$  do  $103 \text{ mg O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$ , natomiast efektywność usuwania związków organicznych wyrażonych ChZT wynosiła 56%. Porównując ilościowo obniżenie ChZT obliczono, że w przypadku technologii hybrydowej spadek wyniósł  $194 \text{ mg O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$  natomiast przy użyciu osadu czynnego  $133 \text{ mg O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$ . Na podstawie tych wartości obliczono udział błony biologicznej w obniżeniu ChZT, który wyniósł 32%.

Porównanie wartości efektywności usuwania związków organicznych wyrażonych ChZT dla poszczególnych serii pomiarowych przedstawiono na rysunku 5.

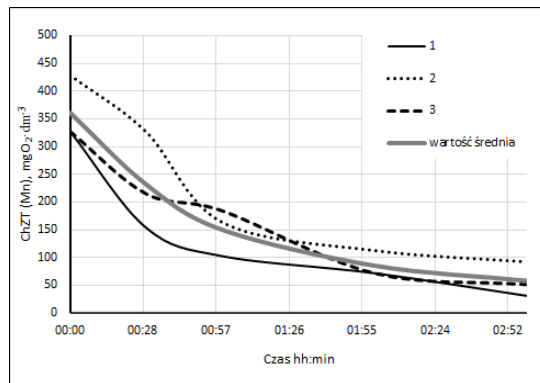


Rys. 5. Efektywność usuwania związków organicznych wyrażonych ChZT dla wykonanych serii pomiarowych

Analizując dane przedstawione na rysunku 5 można zauważyć, że wartości efektywności usuwania związków organicznych wyrażonych ChZT w przypadku technologii hybrydowej w każdej serii pomiarowej z wyjątkiem szóstej wynosiły powyżej 80%. Wartości mieściły się w zakresie od 79% dla serii szóstej do 90% dla pierwszej serii pomiarowej. Wartości te dla każdej serii oprócz czwartej były wyższe od wartości efektywności usuwania związków organicznych wyrażonych ChZT osadu czynnego. W przypadku usuwania związków organicznych wyrażonych ChZT w technologii osadu czynnego wartości efektywności oprócz szóstego pomiaru (56%) zawsze były wyższe niż 60%. Zakres wartości obejmował od 56% dla szóstej serii pomiarowej do 86% dla czwartej serii pomiarowej.

W końcowym etapie badawczym sprawdzono również efektywność usuwania związków organicznych wyrażonych ChZT dla całkowitego zanurzenia powierzchni tarcz. Na rysunku 6 przedstawiono wyniki 3 serii pomiarów usuwania ChZT dla zanu-

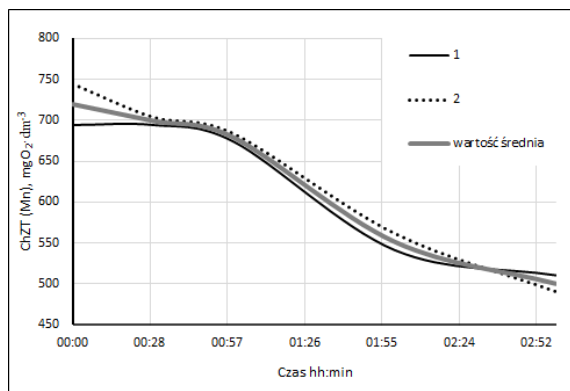
rzenia wynoszącego 100%, zaznaczono również wartości średnie. Pomiary te, oprócz pierwszego, wykonano wyłącznie dla technologii hybrydowej.



Rys. 6. Obniżenie ChZT w zależności od czasu napowietrzania dla 100% zanurzenia powierzchni tarcz

W pierwszej serii pomiarowej dla 100% zanurzenia powierzchni tarcz wartość ChZT spadła z  $327 \text{ mg O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$  do  $31 \text{ mg O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$ , natomiast efektywność usuwania związków organicznych wyrażonych ChZT wynosiła 90%. W drugiej serii pomiarowej wartość ChZT spadła z  $429 \text{ mg O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$  do  $92 \text{ mg O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$ , dając efektywność usuwania związków organicznych wyrażonych ChZT równą 78%. W ostatniej serii pomiarowej wartość ChZT spadła z  $327 \text{ mg O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$  do  $52 \text{ mg O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$ , co dało efektywność usuwania związków organicznych wyrażonych ChZT wynoszącą 84%.

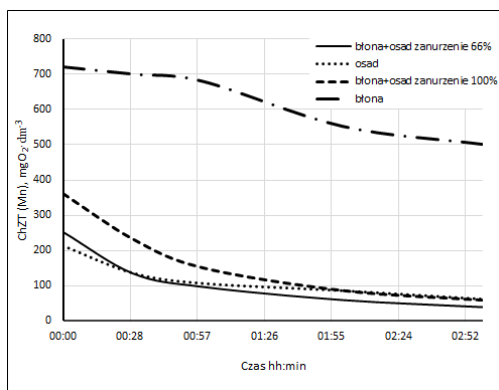
Wykonano również dwie serie pomiarów obniżenia ChZT wykorzystując jedynie osiadłą błonę biologiczną. Wyniki oraz wartości średnie przedstawiono na rysunku 7.



Rys. 7. Obniżenie ChZT w zależności od czasu napowietrzania dla błony biologicznej osiadłej na tarczach

W przypadku wykorzystania technologii złoża biologicznego (błona) w pierwszej serii pomiarowej wartość ChZT spadła z  $694 \text{ mg O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$  do  $511 \text{ mg O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$ , natomiast efektywność usuwania związków organicznych wyrażonych ChZT wynosiła 26%. W drugiej serii pomiarowej wartość ChZT spadła z  $745 \text{ mg O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$  do  $490 \text{ mg O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$  dając efektywność usuwania związków organicznych wyrażonych ChZT na poziomie 34%.

Na rysunku 8. przedstawiono porównanie średnich wartości obniżenia ChZT dla technologii hybrydowej oraz dla samej błony i osadu czynnego.

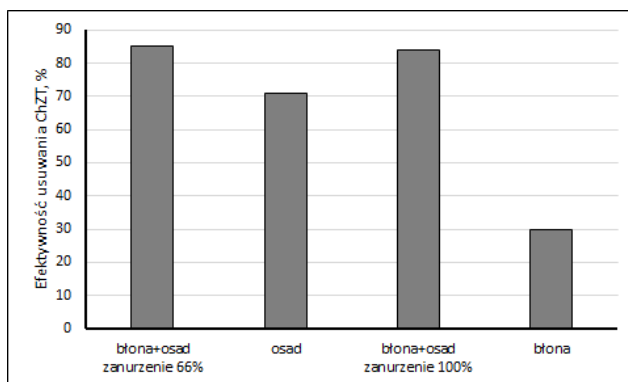


Rys. 8. Obniżenie ChZT w zależności od czasu napowietrzania – wartości średnie

Porównując średnie wartości można zauważyć, że w przypadku użycia technologii hybrydowej (błona + osad) dla zanurzenia wynoszącego 66% powierzchni tarcz średnia wartość ChZT spadła z  $264 \text{ mg O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$  do  $41 \text{ mg O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$ . W przypadku wykorzystania technologii osadu czynnego (osad) średnia wartość ChZT spadła z  $213 \text{ mg O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$  do  $63 \text{ mg O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$ . W przypadku użycia technologii hybrydowej (błona + osad) dla zanurzenia wynoszącego 100% powierzchni tarcz średnia wartość ChZT spadła z  $361 \text{ mg O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$  do  $58 \text{ mg O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$ . W przypadku wykorzystania technologii złoża biologicznego (błona) średnia wartość ChZT spadła z  $719 \text{ mg O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$  do  $500 \text{ mg O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$ . Na podstawie spadku średnich wartości ChZT obliczono średnie wartości efektywności usuwania związków organicznych wyrażonych ChZT dla poszczególnych przypadków, które przedstawiono na rysunku 9.

Analizując średnie wartości usuwania związków organicznych wyrażonych ChZT można zauważyć, że w przypadku technologii hybrydowej dla zanurzenia 66% powierzchni tarcz wartość efektywności wynosiła 85% natomiast dla zanurzenia wynoszącego 100% powierzchni tarcz wartość ta była zbliżona i wynosiła 84%. Średnia wartość efektywności usuwania związków organicznych wyrażonych ChZT w przypadku zastosowania technologii osadu czynnego badana dla tej samej objętości ścieków i w tych samych warunkach wynosiła 71%. Natomiast średnia efektywność usu-

wania ChZT dla złoza tarczowego badana również w tych samych warunkach wynosiła jedynie 30%.



Rys. 9. Efektywność usuwania związków organicznych wyrażonych ChZT dla różnych technologii oczyszczania - wartości średnie

#### 4. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Obrotowe złoza biologiczne w Polsce znane są głównie jako tarczowe złoza biologiczne. Konstrukcja obrotowych złozy biologicznych uległa licznym modyfikacjom w porównaniu do pierwotnego projektu. Zaproponowany podział pokazuje zmiany jakie zaszły w konstrukcji wypełnienia złoza, głębokości zanurzenia wypełnienia, stosowanego napędu oraz sposobu prowadzenia procesu oczyszczania.

W tarczowych złozyach biologicznych wypełnieniem są tarcze umieszczone na poziomym wale. Konstrukcja tarcz zmieniała się, aż do otrzymania wzorów dających możliwie największą powierzchnię dla przyczepności błony biologicznej.

Biologiczne złoza walcowe charakteryzują się wypełnieniem w postaci stelażu w kształcie walca, w którym umieszczone są kształtki, rury perforowane, otwarte kanały lub zwoje rur.

Klasyczne obrotowe złoza biologiczne pracują z zanurzeniem powierzchni wypełnienia na poziomie 40% i są to najczęściej również złoza tarczowe z napędem mechanicznym.

Zanurzone obrotowe złoza biologiczne działają przy zanurzeniu 70–90% powierzchni wypełnienia. Są to zarówno złoza tarczowe jak i walcowe z napędem pneumatycznym, rzadziej z mechanicznym z dodatkowym napowietrzaniem.

Napęd mechaniczny obrotowych złóż biologicznych składa się z silnika elektrycznego i reduktorów, natomiast napęd pneumatyczny składa się ze źródła sprężonego powietrza oraz dyfuzorów.

Podział obrotowych złóż biologicznych ze względu na wykorzystaną technologię oczyszczania ścieków wskazuje na istnienie wśród obrotowych złóż biologicznych reaktorów hybrydowych, w których oczyszczanie ścieków odbywa się przy udziale błony biologicznej osiadłej na wypełnieniu oraz osadu czynnego znajdującego się w ściekach.

W oparciu o przedstawioną propozycję podziału obrotowych złóż biologicznych sklasyfikowano obiekt badawczy jako zanurzone obrotowe złożo biologiczne napędzane sprężonym powietrzem pracujące w technologii hybrydowej. Klasyfikację tą potwierdzają wyniki przeprowadzonych badań laboratoryjnych zarówno przed, jak i po modyfikacji modelu.

Wyniki uzyskane podczas przeprowadzonych serii pomiarów pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

- Zanotowano wahania zawartości tlenu rozpuszczonego w ściekach, średnia zawartość tlenu rozpuszczonego w okresie badawczym wynosiła  $6,2 \text{ mg O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$ .
- Średnia wartość efektywności usuwania związków organicznych wyrażonych ChZT w przypadku zastosowania technologii hybrydowej wynosiła 85% potwierdzając wynik uzyskany podczas badań wstępnych [10] przed modyfikacją modelu.
- Średnia wartość efektywności usuwania związków organicznych wyrażonych ChZT dla technologii osadu czynnego wyznaczana w tych samych warunkach wynosiła 71%, natomiast dla technologii złoża tarczowego średnia wartość efektywności usuwania związków organicznych wyrażonych ChZT wynosiła 30%, dając zbliżoną wartość do uzyskanej w badaniach wstępnych [10] wartości wynoszącej 33%.
- Zwiększenie poziomu zanurzenia powierzchni tarcz do wartości 100% nie wpłynęło na wartość efektywności usuwania związków organicznych wyrażonych ChZT, gdyż średnia wartość w tym przypadku była zbliżona do wartości dla 66% zanurzenia powierzchni tarcz i wynosiła 84%.
- Uzyskane wyniki wskazują, że konieczne jest przeprowadzenie badań w skali pilotażowej poprzez umieszczenie modelu złoża tarczowego na terenie pracującej oczyszczalni ścieków i przeprowadzenie badań na ściekach komunalnych.



KAPITAŁ LUDZKI  
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA  
EUROPEJSKI  
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Projekt współfinansowany ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego



## LITERATURA

- [1] BEVER J., STEIN A., TEICHMANN H., *Zaawansowane metody oczyszczania ścieków. Eliminacja azotu i fosforu, sedimentacja i filtracja*, Projprzem-EKO Bydgoszcz 1997, 92–98.
- [2] CHUANG S. H., OUYANG C. F., YUANG H. C., YOU S.J., *Effects of SRT and DO on nutrient removal in a combined AS-biofilm process*, Water Science and Technology, 1997, Vol. 36, No. 12, 19–27.
- [3] CORTEZ S., TEIXEIRA P., OLIVEIRA R., MOTA M., *Rotating biological contactors: a review on main factors affecting performance*, Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, 2008, Vol. 7, No. 2, 155–172.
- [4] COWEE J.D., SULLIVAN R.A., *Surfact: Current Developments and Process Applications*, First National Symposium/Workshop on Rotating Biological Contactor Technology, Pennsylvania, 1980, 553–574.
- [5] FISETTE G.R., *Operational Advantages Obtained by Incorporating a Bio-Drum in an Activated Sludge Process*, First National Symposium/Workshop on Rotating Biological Contactor Technology, Pennsylvania 1980, 325–348.
- [6] KARGI F., EKER S., *Comparison of performances of rotating perforated tubes and rotating bio-discs biofilm reactors for wastewater treatment*, Process Biochemistry, 2002, Vol. 37, No. 11, 1201–1206.
- [7] KEMPA E.S., *Oczyszczanie ścieków na obrotowych złożach tarczowych z samorzutnym napowietrzaniem*, Ekotechnika, 2001, No. 3, 22–26.
- [8] MBA D., *Mechanical evolution of the rotating biological contactor into the 21st century*, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers*, 2003, Vol. 217, Part E: J. Process Mechanical Engineering, 189–219.
- [9] RYSCHKA J. *Analiza efektywności tarczowych złóż napędzanych powietrzem w procesie biologicz-nego oczyszczania ścieków*, [w:] *Młodzi dla Techniki*, Wybrane problemy naukowo-badawcze budownictwa i inżynierii środowiska, pod red. A. Dzięgielewskiego, Płock 2013, 379–391.
- [10] RYSCHKA J., RAK A., *Analiza efektywności procesu biologicznego oczyszczania ścieków w złożu tarczowym napędzanym powietrzem*, *Gaz Woda i Technika Sanitarna*, 2014, No. 8, 303–306.
- [11] SCHWINGLE T.A., LEPAK A.J., WENTA R.J., *Refining applications*, *Hydrocarbon Engineering*, 2005, No. 1, 97–98.
- [12] SIRIANUNTAPIBOON S., TONDEE T., *Application of Packed Cage RBC System for Treating Waste Water Contaminated with Nitrogenous Compound*, *Thammasat International Journal of Science and Technology*, 2000, Vol. 5, No. 1, 28–39.
- [13] SIRINIVASARAGHAVAN R., RECH C.W., LILJERGEN S., *Performance Evaluation of Air Driven RBC Process for Municipal Waste Treatment*, First National Symposium/Workshop on Rotating Biological Contactor Technology, Pennsylvania, 1980, 525–552.
- [14] SU J. L., OUYANG C. F., *Nutrient removal using a combined process with activated sludge and fixed biofilm*, Water Science and Technology, 1996, Vol. 34, No. 1–2, 477–486.
- [15] SUSCHKA J., *Złoża i filtry biologiczne*, Wyd. Politechniki Łódzkiej, filia w Bielsku-Białej, 2000, 134–142.
- [16] SYKES R.M., *Biological Wastewater treatment Processes*, [w:] *The civil engineering handbook*, pod red. W.F. CHEN I J.Y. Richard LIEW, CRC Press, Waszyngton 2003.
- [17] TCHOBANOGLIOUS G., BURTON F.L., STENSEL H.D., *Wastewater Engineering Treatment and Reuse*, McGraw-Hill Education, New York 2003, 930–957.
- [18] TILLEY D.F., *Aerobic Wastewater Treatment Processes History and Development*, IWA Publishing, Londyn 2011, 64–65.

- [19] YOU S. J., OUYANG C. F., *Simultaneous Wastewater Nutrient Removal by a Novel Hybrid Bioprocess*, Journal of Environmental Engineering, 2005, Vol. 131, No. 6, 883–891.
- [20] ZICKEFOOSE C.S., *Rotating Biological Contactors (RBC's)*. Student Manual. Biological Treatment Process Control., Linn-Benton Community College, Albany Oregon 1984, 19–23.

#### THE EFFICIENCY OF BIOLOGICAL WASTEWATER TREATMENT PROCESS IN AIR DRIVEN ROTATING BIOLOGICAL CONTACTOR

This paper presents the result of studies conducted on a laboratory model of an air driven rotating biological contactor. To test the treatment ability of this model, the rate of chemical oxygen demand was determined and the treatment efficiency calculated. The results of studies indicated that the treatment efficiency was 85%, while wastewater treatment using only activated sludge was 71%. The paper also presents proposed classification of rotating biological contactors. The criteria of the classification were: media type, discs submergence, drive system and applied technology of wastewater treatment.

Joanna SMYK, Monika PUCHLIK, Justyna IWANIUK\*

## **OCENA GOSPODARKI ŚCIEKOWEJ W DROHICZYNIE**

W artykule przedstawiano ocenę gospodarki ściekowej w miejscowości Drohiczyn, w zachodniej części województwa podlaskiego. Ocenę tę przeprowadzono przy pomocy ankiety, która miała na celu zbadanie poziomu wiedzy mieszkańców na tematy związane z oczyszczalnią ścieków.

### **1. WPROWADZENIE**

Ścieki zdefiniowane są przez normę PN-EN 1085:2010, według której są to wody zużyte odprowadzane po wykorzystaniu w gospodarstwach domowych czy w procesie technologicznym, łącznie z wodami deszczowymi w wypadku kanalizacji ogólnospławnej oraz wodami infiltracyjnymi [8]. Średnie dobowe zużycie wody na terenach wiejskich wynosi około  $100 \text{ dm}^3/\text{M}\cdot\text{d}$ . Jest to zużycie wody znacznie mniejsze niż na terenach miejskich, gdzie wynosi ono  $150 \text{ dm}^3/\text{M}\cdot\text{d}$ . Trzeba jednak zauważyć, iż mimo, że ilość ścieków wiejskich jest mniejsza, to charakteryzują się one znacznie większymi stężeniami zanieczyszczeń w porównaniu ze ściekami wytwarzanymi w mieście [9]. Oczyszczanie ścieków jest konieczne, by zachować czystość środowiska naturalnego oraz wód powierzchniowych. Należy dążyć do zminimalizowania ilości substancji szkodliwych w ściekach, aby nie naruszały naturalnej bariery biologicznej oraz nie zagrażały życiu i zdrowiu ludzi i zwierząt [1, 4]. Oczyszczanie małej ilości ścieków ma inną specyfikę, całkowicie odmienną od oczyszczania ścieków komunalnych w średnich i dużych oczyszczalniach. Proste, zblokowane urządzenia są korzystniejsze od skomplikowanych, wielostopniowych układów technologicznych stosowanych w dużych obiektach [7]. Niestety nie zawsze do oczyszczalni ścieki mogą bezpośrednio trafić. Wieloletnie zaniedbania w budowie kanalizacji i oczyszczalni ścieków powodują, że wielu mieszkańców terenów wiejskich jest zmuszonych do indywidualne-

---

\* Politechnika Białostocka, Katedra Technologii w Inżynierii i Ochronie Środowiska, ul. Wiejska 45A, 15-351 Białystok, j.smyk@doktoranci.pb.edu.pl, m.puchlik@pb.edu.pl.

go rozwiązania problemu wytwarzanych przez siebie ścieków, które nie są i nigdy nie będą podłączone do zbiorczych systemów kanalizacyjnych [5]. Choć ilość ścieków, które są odprowadzane z pojedynczych domów jest niewielka, to wymagają one oczyszczania w takim samym stopniu, jak odprowadzane z większych jednostek osadniczych [3]. Najczęściej spotyka się niesprawne, nieszczelne szamba, bądź podłączenia kanalizacji domowej do zbiornika na gnojówkę i gnojowicę. Ścieki prędzej czy później dostają się do wód gruntowych lub rzek, stawów i jezior. W następstwie powoduje to utratę źródła czystej wody. Duże zagrożenie stanowią również nawozy rolnicze infiltrujące do wód gruntowych i powierzchniowych oraz spływy powierzchniowe, będące źródłem biogenów, odpowiedzialnych za proces eutrofizacji [6, 12].

## 2. OCZYSZCZALNIA ŚCIEKÓW W DROHICZYNIE

### 2.1. CHARAKTERYSTYKA OGÓLNA

Drohiczyn położony jest w południowo-zachodniej części województwa podlaskiego. Należy do gminy Drohyczyńskiej i powiatu Siemiatyckiego. Sąsiaduje z gminami: Siemiatycze, Grodzisk, Perlejewo (podlaskie). Południową i zachodnią granicę gminy stanowi rzeka Bug, za którą leżą gminy Sterdyń, Jabłonna Lacka, Repki, Korczew, Platerów oraz Sarnaki (woj. mazowieckie). Powierzchnia gminy wynosi 208 km<sup>2</sup>, natomiast miasta 16 km<sup>2</sup>. Liczba ludności w gminie w 2008 roku wyniosła 6704 osoby, natomiast w mieście 2075 osoby [13].

Około 20% mieszkańców gminy podłączona jest do kanalizacji. Z oczyszczalni ścieków korzystają jedynie mieszkańcy Drohiczyna, w 2008 roku były to 872 osoby, a liczba przyłączy kanalizacyjnych wyniosła 218 sztuk. Długość sieci wynosi 8,48 km. Mieszkańcy, którzy nie są podłączeni do sieci odprowadzają ścieki do zbiorników bezodpływowych i na własną rękę wywożą nieczystości [13].

### 2.2. CHARAKTERYSTYKA OCZYSZCZALNI ŚCIEKÓW W DROHICZYNIE

Oczyszczalnia ścieków w Drohiczynie została wybudowana w 2003 roku, zlokalizowana jest na obrzeżach miasta, około 800 metrów od centrum i około 200 metrów od cmentarza. Oczyszczalnię zaprojektowano z założeniami, że ścieki będą odprowadzane przez sieć kanalizacyjną przez 2400 mieszkańców, natomiast 600 mieszkańców będzie korzystał z taboru asenizacyjnego. Jednakże obecnie liczba mieszkańców korzystających z oczyszczalni jest o wiele mniejsza niż zakładano.

Oczyszczalnia została zaprojektowana na następującą ilość ścieków:

- maksymalny dobowy dopływ ścieków  $Q_{\text{dmax}} = 450 \text{ m}^3/\text{d}$ ,
- średni dobowy dopływ ścieków  $Q_{\text{d}} = 330 \text{ m}^3/\text{d}$ ,

– maksymalny godzinowy dopływ ścieków  $Q_{\text{dmax}} = 44 \text{ m}^3/\text{h}$ .

Zakładana przy projektowaniu RLM oczyszczalni wynosi 3000.

Tabela 1 przedstawia ładunki zanieczyszczeń i stężeń przewidywanych w czasie projektowania oczyszczalni.

Tabela 1. Ładunki i stężenia zanieczyszczeń przewidywanych na etapie projektowania

Zanieczyszczenia	Przewidywane		Wymagane
	Ładunki	Stężenia	Stężenia
BZT <sub>5</sub>	180 [kg O <sub>2</sub> /d]	545 [g O <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> ]	25 [g O <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> ]
ChZT <sub>Cr</sub>	[g O <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> ]	-*	125 [g O <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> ]
zawiesina ogólna	195 [kg/d]	591 [g/m <sup>3</sup> ]	35 [g/m <sup>3</sup> ]
azot ogólny	36 [kg N/d]	109 [g N/m <sup>3</sup> ]	15 [g N/m <sup>3</sup> ]
fosfor ogólny	6,9 [kg P/d]	21 [g P/m <sup>3</sup> ]	2 [g P/m <sup>3</sup> ]

\*-nie podaje się na etapie projektowania

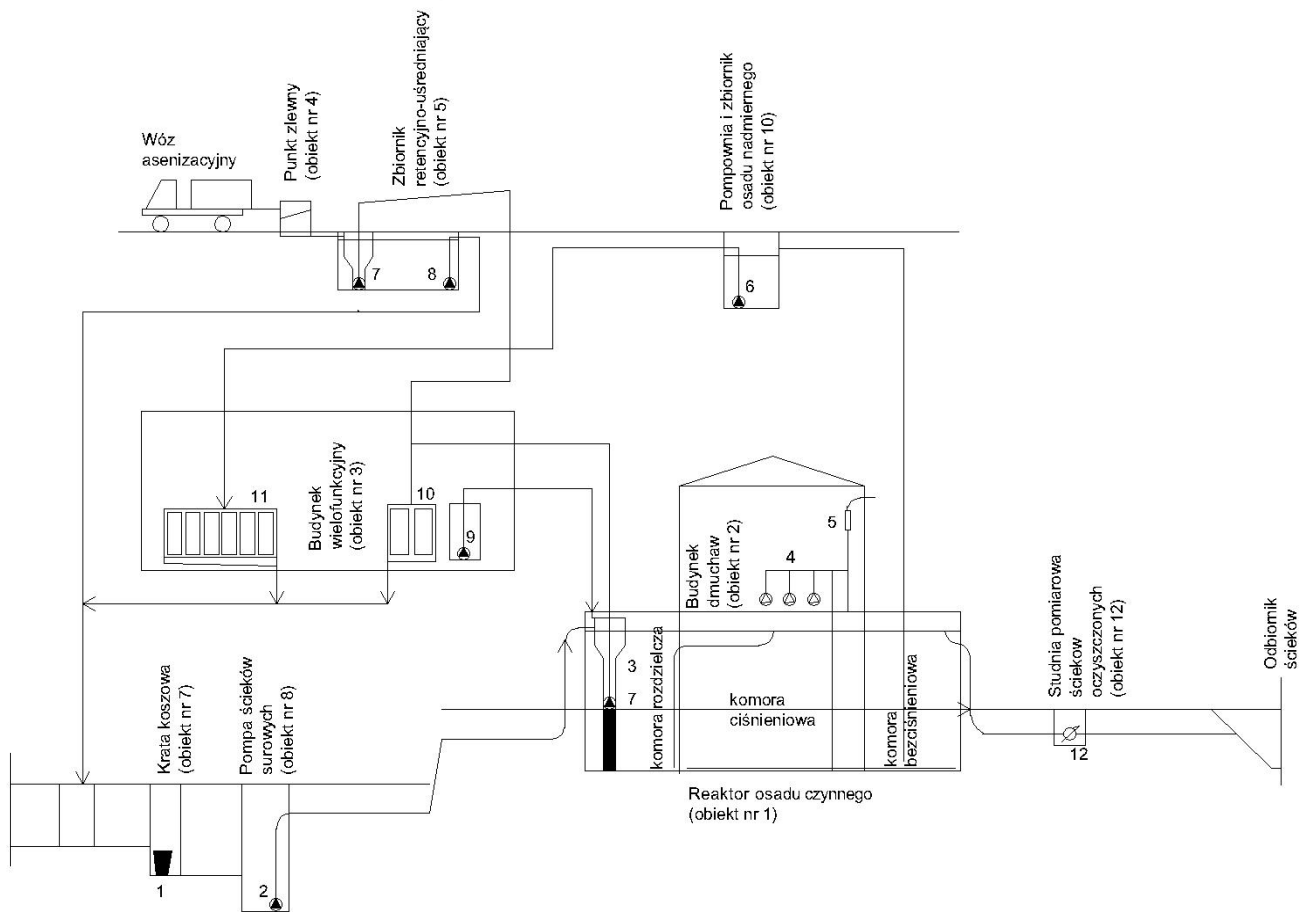
Tabela 2. Wyniki badań zanieczyszczeń z oczyszczalni ścieków w Drohiczynie w 2012 roku

Zanieczyszczenia	Jednostki	Data poboru próbek			
		21.08.2012 r.		19.06.2012 r.	
		Ścieki surowe	Ścieki oczyszczone	Ścieki surowe	Ścieki oczyszczone
BZT <sub>5</sub>	[g O <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> ]	39	<3	130	3
ChZT <sub>Cr</sub>	[g O <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> ]	210	<30	399	41
zawiesina ogólna	[g/m <sup>3</sup> ]	110	8,4	270	7,6

Badania wskazują, że oczyszczalnia spełnia stawiane wymagania, a zanieczyszczenia nie przekraczają dopuszczalnych norm, a jest to odpowiednio dla: BZT<sub>5</sub> 25 g O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>, ChZT<sub>Cr</sub> 125 g O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>, zawiesina ogólna 35 g O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>. Można zauważyć różnice między stężeniami zanieczyszczeń przewidywanych, a otrzymywanych. Powodem jest niewystarczająca liczba osób korzystających z oczyszczalni ścieków, a tym samym mniejsza ilość dopływających zanieczyszczeń.

Oczyszczalnia składa się z (rys. 1):

- części mechanicznej, w której znajduje się krata koszowa z wkładem z siatki polipropylenowej o oczkach 10 x 10 mm, zbiornik retencyjno-uśredniający ścieków dowożonych, z kratą średnią ręczną, piaskownik poziomo-wirowy ścieków dowożonych, piaskownika poziomo-wirowego reaktora wielofunkcyjnego,
- części biologicznej, wielofunkcyjne komory osadu czynnego napowietrzane sprężonym powietrzem,
- części osadowej, składające się ze zbiornika osadu nadmiernego, urządzenia do mechanicznego odwadniania osadu, składowiska osadu nadmiernego [11].



Rys. 1. Schemat urządzeń na oczyszczalni ścieków w Drohiczyne

Ze względu na małą ilość mieszkańców podłączonych do kanalizacji oraz niewielką długość sieci kanalizacyjnej oczyszczalnia ścieków nie spełniała swojego zadania. W 2007 roku w życie wszedł Projekt "Racjonalizacja gospodarki wodno-ściekowej w Drohiczynie" [10], w którego ramach zaplanowano wykonanie:

- kanalizacji sanitarnej grawitacyjnej i sieci wodociągowej ul. Farna, Olimpijska, Litewska, Ratuszowa, Świętojańska, Warszawska,
- kanalizacji sanitarnej grawitacyjnej, tłoczna, przepompownie ścieków i sieć wodociągowa w Drohiczynie ul. Aleja Jaćwieży,
- remont sieci wodociągowej - wymiana zasuw i elementów wodociągu (trójniki, kołnierz, skrzynki uliczne, trzpienie, hydranty) ul. Moneterska, Jędruszka, Kopernika, Mieszka I, Warszawska, Ciechanowiecka, Łozińskiego, Jana Pawła II, Kraszewskiego, Jaćwieży, Konopnicka, Olimpijska, B. Prusa, W. Ks. Witolda,
- sieci wodociągowej ul. J. Piłsudskiego, Szmitta, Batorego, Prusa, Litewska, Wojska Polskiego, Ks. Witolda, Prosta, Moneterska,
- remont oczyszczalni ścieków w Drohiczynie,
- remont stacji uzdatniania wody w Drohiczynie.

W ramach projektu zamierzania długość wybudowanej sieci kanalizacyjnej ma wynosić 3,07 km.

Modernizację oczyszczalni ścieków realizowano w dwóch etapach. Pierwszy etap obejmował:

- wymianę punktu zlewnego,
- montaż ślimaka,
- montaż pompowni ścieków,
- montaż wirówki osadów.

Natomiast drugi etap obejmował remont:

- instalacji sanitarnej,
- instalacji elektrycznej,
- zagospodarowania terenu [10, 2].

### 3. OCENA GOSPODARKI ŚCIEKOWEJ W DROHICZYNI

#### 3.1. OPIS METODY BADAWCZEJ

Metoda badawcza opierała się na ankiecie, która miała na celu zbadanie oraz ocenę przez mieszkańców kanalizacji i oczyszczalni ścieków. Badane były również powiązania między wykształceniem, wiekiem a znajomością podstawowych pojęć związanych z odprowadzaniem ścieków oraz ich oczyszczaniem.

Ankieta składała się z 15 pytań mających na celu uzyskania informacji od badanych na temat:

- sposobu odprowadzania ścieków oraz powiązania między ilością zużywaną wody, ilością osób w gospodarstwie oraz typem posiadanego gospodarstwa,
- ilości osób podłączonych do kanalizacji oraz powodu niekorzystania z sieci kanalizacyjnej,
- uciążliwości korzystania z kanalizacji i oczyszczalni ścieków,
- oceny funkcjonowania oczyszczalni ścieków.

W ankiecie wzięło udział 66 mieszkańców Drohiczyna bez ograniczeń wiekowych oraz niezależnie od statusu majątkowego i wykształcenia. Ankieta była całkowicie anonimowa, a 14 z 17 pytań miało charakter zamknięty. Badanie zostało skonstruowane w postaci ankiety internetowej jak i również pisemnej uzupełnianej przez badanych samodzielnie. Ankieta została rozesłana drogą e-mailową do ok. 100 mieszkańców Drohiczyna. Ankieta pisemna trafiła do ok. 30 osób.

### 3.2. ANALIZA WYNIKÓW BADAŃ

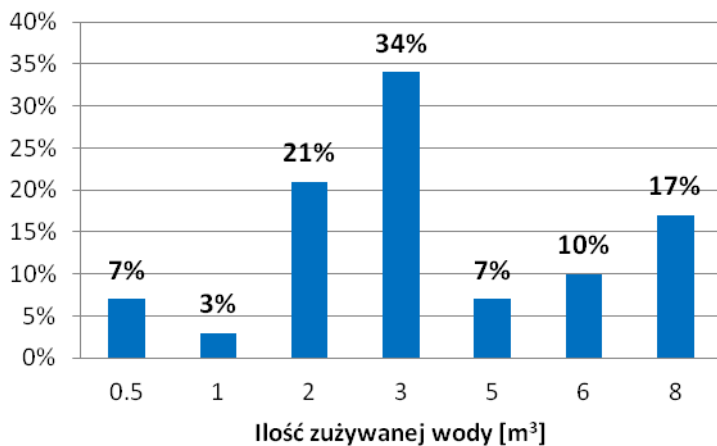
Pytania od jednego do pięciu były pytaniami zamkniętymi i odnosiły się do wieku, płci, wykształcenia ankietowanych, okresu zamieszkiwania w Drohiczynie i liczby osób w gospodarstwie. Największą ilość ankietowanych (54%) stanowiły osoby powyżej 25 lat. Natomiast żaden z ankietowanych nie miał więcej niż 65 lat. W ankiecie wzięło udział 59% kobiet i 41% mężczyzn. Większość osób biorąca udział w ankiecie posiadała wykształcenie średnie (68% wszystkich badanych), natomiast 18% wykształcenie wyższe. Tylko 14% stanowiły osoby z podstawowym stopniem edukacji. Większość ankietowanych (59%) mieszka w Drohiczynie na stałe. Drugą grupę 23% stanowiły osoby, zamieszkujące daną miejscowość sezonowo. Ostatnią grupę badanych tworzyli ankietowani, którzy sporadycznie pojawiali się w mieście. Mogą to być osoby pochodzące z Drohiczyna odwiedzające rodzinę, bądź przyjeżdżające w celach turystycznych. Wśród ankietowanych 32% osób posiada rodzinę trzyosobową, natomiast 23% czteroosobową. Powyżej czterech osób w rodzinie deklaruje 27% mieszkańców. Mogą oni stanowić rodziny wielodzietne bądź wielopokoleniowe.

Pytanie szóste było pytaniem otwartym i dotyczyło ilości zużywaną wody w miesiącu w przeliczeniu na jednego mieszkańca. Z 66 badanych tylko 29 osób udzieliło odpowiedzi. 34% odpowiadających zużywało 3 m<sup>3</sup> wody na jedną osobę w miesiącu, natomiast aż 8 m<sup>3</sup> zużywało 17%.

Pytanie siódme było pytaniem zamkniętym, w które dotyczyło posiadania szamba. Z udzielonych odpowiedzi 68% badanych nie posiada zbiornik, natomiast 32% osób posiadało szambo, z czego 9% były to zbiorniki nieszczelne.

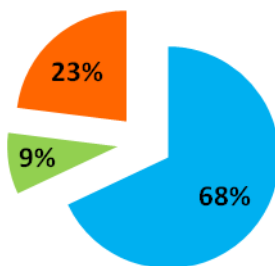
Pytanie ósme było pytaniem zamkniętym, gdzie spytano o częstotliwość wywożenia ścieków. Tylko 5% mieszkańców wywoziło ścieki co miesiąc, natomiast zdecydowana większość osób, które posiadały szambo robiło to zbyt rzadko: 14% raz na kwartał, 5% raz na pół roku, a aż 9% ankietowanych nieregularnie. Stosunek ilości zużywaną wody do regularności wywożenia ścieków był nieproporcjonalny.





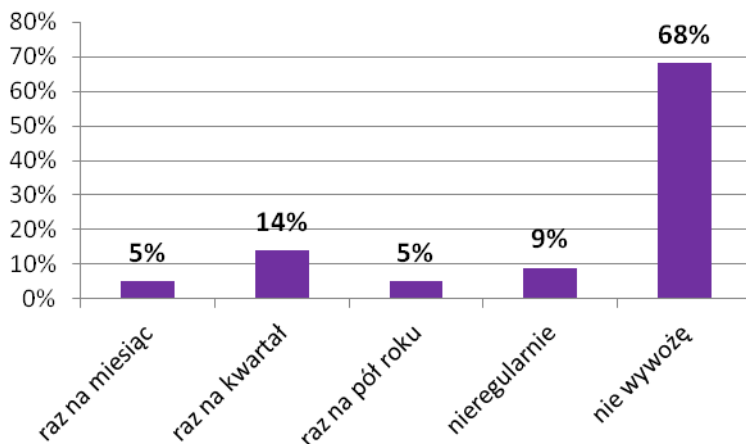
Rys. 2. Odpowiedź na pytanie o ilość zużywanej wody w miesiącu w przeliczeniu na mieszkańca wśród ankietowanych

■ nie posiadam ■ posiadam szczelny ■ posiadam nieszczelny



Rys. 3. Odpowiedź na pytanie o posiadanie szamba przez mieszkańców wśród ankietowanych

Pytanie dziewiąte było pytaniem otwartym, które dotyczyło miejsca wywożenia ścieków. Odpowiedź na to pytanie nie była obowiązkowa, dlatego tylko 6 ankietowanych udzieliło odpowiedzi. 32% badanych, czyli 21 osób posiada szambo, 5 ludzi wywozi ścieki do oczyszczalni, a jedna osoba bezpośrednio na pole.



Rys. 4. Odpowiedź na pytanie o regularność wywożenia ścieków wśród ankietowanych

Pytanie dziesiąte było pytaniem zamkniętym, w którym uzyskano informacje o wielkość gospodarstwa. 68% posiada gospodarstwo bez inwentarza. Wynika to z tego, że większość osób nie zajmuje się hodowlą zwierząt. 32% badanych posiada gospodarstwo z inwentarzem, w tym 27% z drobnym, a pozostała część z dużym.

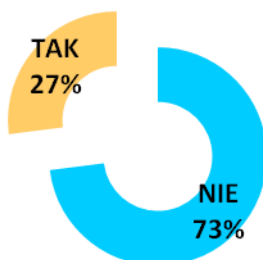
Pytanie jedenaste i dwunaste były pytaniami zamkniętymi i dotyczyły podłączenia do sieci kanalizacyjnej. 68% osób jest podłączona do kanalizacji, a pozostałe 32% ankietowanych posiada zbiorniki bezodpływowe. Badane osoby, które mają szambo zapytane o powód nie podłączenia do sieci odpowiedziały, że jest to spowodowane brakiem funduszy (14%), brakiem możliwości (28%) oraz z innego powodu (29%).



Rys. 5. Odpowiedź na pytanie o podłączenie do sieci kanalizacyjnej wśród ankietowanych

Pytanie trzynaste było pytaniem zamkniętym i dotyczyło uciążliwości zapachów wydobywających się z oczyszczalni. 73% mieszkańcom Drohiczyna nie przeszkadza zapach z oczyszczalni ścieków, co może być spowodowane faktem, iż oczyszczalnia

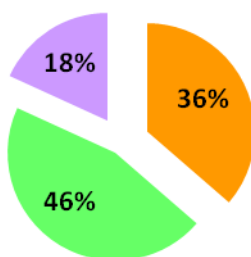
zlokalizowana jest na obrzeżach miasta. 27% badanych przeszkadzają zapachy i mogą być to osoby sąsiadujące z terenem oczyszczalni.



Rys. 6. Opinia ankietowanych na pytanie „Czy przeszkadzają Panu/i zapach z oczyszczalni ścieków?”

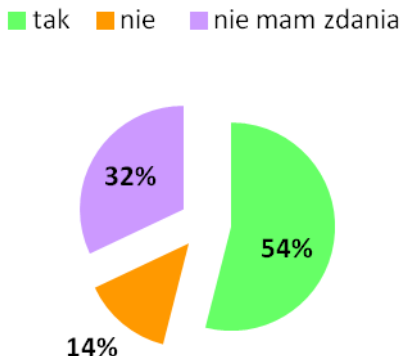
Pytanie czternaste było pytaniem zamkniętym, w którym zapytano, czy ścieki odprowadzane z oczyszczalni ścieków do Bugu powodują jego zanieczyszczenie. 45% zapytanych uważają, że wprowadzenie oczyszczonych ścieków do Bugu nie powoduje jego zanieczyszczenia, 18% nie miało zdania na ten temat, a 36% uważa, że ścieki zanieczyszczają rzekę.

■ tak ■ nie ■ nie mam zdania



Rys. 7. Opinia ankietowanych na pytanie „Czy odprowadzane ścieki z oczyszczalni do Bugu powodują jego zanieczyszczenie?”

Ostatnie pytanie dotyczyło oceny oczyszczalni ścieków. Większość ankietowanych uważa, że oczyszczalnia dobrze funkcjonuje (54% badanych). Jednak 27% mieszkańców uważa, że oczyszczalnia nie działa dobrze (14% badanych). Około jednej trzeciej ankietowanych nie ma zdania na ten temat.



Rys. 8. Opinia ankietowanych na pytanie „Czy oczyszczalnia ścieków dobrze pracuje?”

#### 4. PODSUMOWANIE

Ludność biorąca udział w ankiecie to przeważnie kobiety w wieku do 25 lat z wykształceniem średnim, zamieszkujące Drohiczyn na stałe. Jedna trzecia badanych posiada szambo. Porównując wysokie zużycie wody z odprowadzaniem ścieków do zbiorników bezodpływowych, opróżnianie tych zbiorników powinno być przynajmniej dwa razy w miesiącu. Niestety niewielki procent ludności wywozi ścieki raz w miesiącu, a większość robi to rzadziej niż raz na trzy miesiące. Istotny fakt stanowi, iż niewielka ilość osób podanych badaniu przyznała się do posiadania nieszczelnego szamba. Stare zbiorniki bezodpływowe na ogół nie spełniają swojego zadania, przez nieszczelności powodują zanieczyszczenie środowiska. W opinii mieszkańców to nie stanowi problemu, bo przynajmniej „więcej się zmieści”.

Niewiele osób odpowiedziało, gdzie wywozi nieczystości. Jedna osoba przyznała się, że ścieki wywożone są na pole. Można przypuszczać, że robi to zdecydowanie więcej osób, które po prostu wstydzą się do tego przyznać. Niewiele mieszkańców zdaje sobie sprawę ze szkodliwości nieoczyszczonych ścieków i odpadów płynnych. Wiele osób wręcz przeciwnie uważa, iż wywóz ścieków na pole pomoże użyźnić glebę i wpłynąć plonotwórczo na uprawiane rośliny. Wiadomo jednak, że ścieki mogą być źródłem wirusów, bakterii i jaj pasożytów, jak i powodować skażenie wód gruntowych.

Jedna trzecia ankietowanych nie jest podłączona do kanalizacji. W dużej mierze wpływa na to brak możliwości, a nie chęci podłączenia do kanalizacji. W pewnych rejonach jest to po prostu niemożliwe, ponieważ odległość od oczyszczalni, jak również warunki terenowe na to nie pozwalają. Dlatego też mieszkańcy muszą sobie radzić sami poprzez zastosowanie szamba.

Pracę oczyszczalni ścieków większość badanych mieszkańców ocenia dobrze. Duży procent ankietowanych uważa, że oczyszczone ścieki źle wpływają na rzekę Bug. Powodem tej opinii może być fakt, iż wody Bugu nie są najwyższej klasy czystości, rzeka jest zanieczyszczona. Przedstawione w tabeli 2 wyniki badań przeprowadzonych na oczyszczalni pokazują, że oczyszczalnia pracuje prawidłowo.

Uzyskane odpowiedzi na pytania obrazują, jak mała jest świadomość ludności na temat oczyszczania ścieków. Wiele osób nie widzi potrzeby odprowadzenia ścieków do oczyszczalni ze względu na posiadane zbiorniki bezodpływowe, które często są nieszczelne. Było to główną przesłanką przystąpienia Drohiczyzna do projektu mającego na celu zmodernizowanie sieci kanalizacyjnej i oczyszczalni ścieków w mieście. W chwili obecnej liczba użytkowników podłączonych do sieci zwiększyła się, a tym samym praca oczyszczalni stała się bardziej efektywna. Małe miejscowości, takie jak Drohiczyzn dzięki dofinansowaniom z Unii Europejskiej mają szansę na poprawę gospodarki wodno-ściekowej. Ważny jest aktywny udział w takich projektach, ponieważ umożliwia on rozwój miasta oraz ochronę środowiska naturalnego.

*Praca powstała w ramach realizacji pracy statutowej S/WBIIŚ/3/2014 oraz pracy własnej W/WBIIŚ/8/2015 w Katedrze Technologii w Inżynierii i Ochronie Środowiska Politechniki Białostockiej.*

#### LITERATURA

- [1] BŁASZCZYK W. i inni, *Kanalizacja*, t.2, Arkady, Warszawa 1974,
- [2] Burmistrz Drohiczyzna, *Racjonalizacja gospodarki wodno-ściekowej w Drohiczyźnie część II*, [http://bip.um.drohiczyn.wrotapodlasia.pl/sek\\_zampub/sek\\_zampub\\_zpupum/ecd0f1e5c50ed54/](http://bip.um.drohiczyn.wrotapodlasia.pl/sek_zampub/sek_zampub_zpupum/ecd0f1e5c50ed54/).
- [3] BURSZA-ADAMIAK E., KĘSZYCKA M., RYGLEWSKA B., *Użytkowe i estetyczne walory oczyszczalni hydrofitowych*, Architektura Krajobrazu, 2008, No. 2.
- [4] DYMACZEWSKI Z. i inni, *Poradnik eksploatatora oczyszczalni ścieków*, PZITS, Poznań 2011.
- [5] DYMACZEWSKI Z., *Technologie w przydomowych oczyszczalniach ścieków*, Wodociągi-Kanalizacja, 2005, Vol. 10, No. 1.
- [6] GOLEŃ M., *Oczyszczanie ścieków na wsi-którędy droga?*, Wodociągi-Kanalizacja, 2008, Vol. 49, No. 3.
- [7] MUCHA M., MOKOSZ J., *Racjonalne stosowanie małych oczyszczalni ścieków z uwzględnieniem kryteriów zrównoważonego rozwoju*, Środowisko, Politechnika Krakowska, 2009, Zeszyt 2.
- [8] NORMA PN-EN 1085:2010, *Oczyszczanie ścieków – terminologia*.
- [9] OBARSKA-PEMPKOWIAK H., *Oczyszczalnie hydrofitowe*, Politechnika Gdańska, Gdańsk 2002.
- [10] PROJEKT, *Racjonalizacja gospodarki wodno-ściekowej w Drohiczyźnie* <http://www.drohiczyn.pl/index.php?id=156&lan=pl>
- [11] PROJEKT, *Oczyszczalnia ścieków-obięty technologiczne*, projektant: dr inż. Ryszard Wenda, Warszawa 2000.
- [12] STANISZEWSKA M., *Wpływ ścieków nieoczyszczonych na środowisko naturalne*, Przydomowe oczyszczalnie ścieków dla zrównoważonego rozwoju terenów wiejskich, Polski Klub Ekologiczny, Gliwice 2013.

- [13] STATYSTYCZNE VADEMECUM SAMORZĄDOWCA 2012, Gmina Drohiczyn Powiat Siemiatycki,  
[http://www.stat.gov.pl/vademecum/vademecum\\_podlaskie/portrety\\_gmin/powiat\\_siemiatycki/gmina\\_drohiczyn.pdf](http://www.stat.gov.pl/vademecum/vademecum_podlaskie/portrety_gmin/powiat_siemiatycki/gmina_drohiczyn.pdf).

#### THE EVALUATION OF ECONOMIES WASTEWATER IN DROHICZYN

The article presented an assessment of wastewater management in the town of Drohiczyn, in the western part of the region in Podlasie. This assessment was carried out using a questionnaire, which was designed to assess the level of knowledge of the residents on topics related to wastewater treatment.

Dominika SOBOTKA\*

## **ZASTOSOWANIE PROCESU ANAMMOX W OCZYSZCZANIU WÓD POOSADOWYCH**

Niniejszy artykuł przedstawia możliwości biologicznego usuwania azotu z wód poosadowych pochodzących z procesów przeróbki osadów. Otrzymane w połączonym procesie nityracja-anammox szybkości usuwania azotu, porównano z osiąganymi w konwencjonalnym procesie nityfikacja-denitryfikacja. Obserwowana objętościowa szybkość procesu anammox mieści się w zakresie  $0,245\text{--}0,262\text{ kg N m}^{-3}\text{d}^{-1}$  i jest bardzo zbliżona do wartości prezentowanych w literaturze ( $0,090\text{--}0,510\text{ kg N m}^{-3}\text{d}^{-1}$  [7]). W przypadku konwencjonalnych procesów nityfikacja-denitryfikacja osiągane wartości mieszczą się w zakresie  $0,0013\text{ kg N m}^{-3}\text{d}^{-1}$  [1] do  $3,6\text{ kg N m}^{-3}\text{d}^{-1}$  [5]. Zastosowanie procesu anammox może w znaczący sposób obniżyć koszty ponoszone przez oczyszczalnie ścieków związane z napowietrzaniem reaktorów oraz brakiem konieczności dodatku zewnętrznego źródła węgla, oraz produkcją niewielkiej ilości osadów nadmiernych.

### 1. WSTĘP

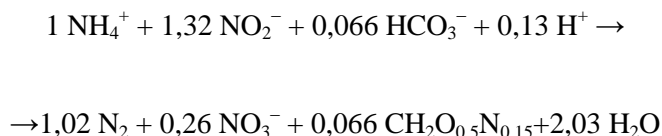
Wody poosadowe powstające w komunalnych oczyszczalniach ścieków mogą stanowić do 30% całkowitego ładunku azotu dopływającego do bioreaktorów głównego ciągu oczyszczania. Ten znaczący ładunek zawarty jest w strumieniu stanowiącym zaledwie 0,5–2,0% natężenia dopływu ścieków do oczyszczalni. Dlatego też, właściwym wydaje się być oczyszczanie ich w wydzielonych systemach oczyszczania.

Odcieki charakteryzują się wysokim stężeniem azotu ogólnego (średnio  $800\text{--}900\text{ g N/m}^3$ ), występującego przede wszystkim w formie azotu amonowego oraz wysoką temperaturą, dochodzącą nawet do  $35^{\circ}\text{C}$ . Najnowsze technologie wykorzystują ten fakt, dążąc do maksymalnego skrócenia drogi przemiany azotu. Na uwagę, wśród nowoczesnych technologii oczyszczania ścieków o wysokich stężeniach azotu

---

\* Politechnika Gdańska, Wydział Inżynierii Lądowej i Środowiska, ul. Gabriela Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, domsobot@pg.gda.pl.

amonowego, zasługuje proces beztlenowego utleniania azotu amonowego (ANAMMOX). Proces przeprowadzany jest przy udziale bakterii z rodziny *Planctomycetaceae*, które używając azotynów jako akceptorów elektronów w sposób beztlenowy utleniają jony amonowe występujące w ściekach ( $\text{NH}_4^+$ ) bezpośrednio do azotu gazowego ( $\text{N}_2$ ), z pominięciem jonów azotanowych ( $\text{NO}_3^-$ ), zgodnie z równaniem:



Zgodnie ze stechiometrią reakcji anammox konwersja związków azotowych wykazuje stosunek 1:1,32:0,26, odpowiednio dla amoniaku, azotynów i azotanów. Proces „bztlenowego” (a właściwie anoksydacyjnego) utleniania amoniaku, w połączeniu z wcześniejszą częściową nityfikacją, pozwala na wysokoefektywne usuwanie azotu ze ścieków z dużą zawartością amoniaku i deficytem węgla organicznego, takich jak np. odcieków z fermentacji metanowej osadu (wód poosadowych) w oczyszczalni ścieków.

Zastosowanie wydzielonego oczyszczania wód poosadowych pozwala zmniejszyć obciążenie bioreaktorów (nawet do 30%), co za tym idzie zmniejsza koszty związane z oczyszczaniem ścieków (eksploatacyjnych i inwestycyjnych, wynikających z konieczności ich modernizacji) przy zapewnieniu zachowania warunków odprowadzania ścieków oczyszczonych do odbiornika. Pozwala również w znaczący sposób ograniczyć zapotrzebowanie na związki organiczne dla procesu denityfikacji, tym samym umożliwiając ich dalsze skierowanie do komór fermentacyjnych i zwiększenie produkcji biogazu. Konsekwencją oczyszczania wód poosadowych w wydzielonych systemach, jest poprawa bilansu energetycznego oczyszczalni oraz zwiększenie produkcji energii ze źródeł odnawialnych.

Celem pracy jest ukazanie możliwości zastosowania procesu anammox w oczyszczaniu wód poosadowych, w wydzielonych systemach oczyszczania ścieków. Przedstawione wyniki badań mają na celu ukazanie możliwości płynących z zastosowania procesu anammox w połączeniu z procesem częściowej nityfikacji.

## 2. PERSPEKTYWY USUWANIA AZOTU Z WÓD POOSADOWYCH W WYDZIELONYCH SYSTEMACH

W zależności od zastosowanej technologii, oczyszczanie odcieków może odbywać się w procesie konwencjonalnej nityfikacji-denityfikacji lub z wykorzystaniem alternatywnych procesów, takich jak częściowa nityfikacja do azotynów (nitytacja), w połączeniu z redukcją azotynów (denitytacja) lub nowy, autotroficzny proces



o nazwie anammox [8]. W porównaniu do standardowego procesu nityfikacja-denitryfikacja, proces nitytacja-anammox charakteryzuje się znacznie mniejszym zapotrzebowaniem na tlen, nie wymaga zewnętrznego źródła węgla oraz generuje niewielkie ilości osadu nadmiernego.

Wysokoefektywne usuwanie azotu w procesie anammox, możliwe jest wyłącznie w połączeniu z wcześniejszą częściową nityfikacją. Oba procesy mogą być prowadzone w jednym, bądź w dwóch reaktorach umieszczonych/pracujących szeregowo.

W przypadku kiedy nitytacja i anammox zachodzą w tym samym reaktorze, tlen rozpuszczony staje się jednocześnie substratem (dla bakterii utleniających azot amonowy-AOB) oraz toksyną (dla bakterii anammox). Nawet bardzo niskie stężenia tlenu rozpuszczonego powodują (odwracalną) inhibicję procesu anammox [11]. Zapewnienie zarówno tlenowych, jak i anoksydacyjnych warunków w jednym reaktorze, osiągnięte jest poprzez zastosowanie jednej z dwóch strategii napowietrzania: ciągłego bądź naprzemiennego. Ciągłe napowietrzanie, w którym intensywność napowietrzania jest regulowana przez gradient stężenia tlenu rozpuszczonego, najczęściej stosowane jest w systemach opartych o technologię biofilmu [2, 3]. W systemach tych tlen rozpuszczony jest wykorzystywany tylko przez zewnętrzną warstwę biofilmu, nie wnika całkowicie w biofilm, dzięki czemu proces anammox może zachodzić w wewnętrznej, anoksydacyjnej warstwie biofilmu. Inną metodą jest wprowadzenie naprzemiennych okresów napowietrzania i mieszania, w których odpowiednio zachodzą procesy nitytacji i anammox [12, 10]. Proces nitytacja-anammox prowadzony jest w reaktorach umożliwiających utrzymanie wysokiego czasu zatrzymania biomasy (SRT) oraz odpowiednie wymieszanie, takich jak reaktory sekwencyjne (SBR), reaktory typu *air lift*, kolumnowe oraz systemy z biomasa immobilizowaną na kształtkach lub innym nośniku.

Inną możliwością jest zastosowanie osobnych reaktorów, w których procesy nitytacji i anammox prowadzone są odpowiednio w reaktorach napowietrzanych i nie napowietrzanych. W rozwiązaniu tym około 55% amoniaku zostaje utlenione do jonów azotynowych (w reaktorze nitytacji), zapewniając tym samym odpowiedni skład roztworu dla procesu anammox. Wyzwaniem w tego typu reaktorach jest zapobieganie jednoczesnemu wzrostowi bakterii utleniających azotany (NOB), którego efektem jest produkcja jonów azotanowych, zamiast azotynowych. Odpływ z reaktora nitytacji kierowany jest do reaktora anammox, gdzie dochodzi do usunięcia pozostałego amoniaku i azotynów. Decydujące znaczenie dla stabilnej pracy reaktorów anammox ma odpowiednio długi czas zatrzymania osadu oraz dobre mieszanie.

### 3. METODYKA BADAŃ

Rozruch reaktora sekwencyjnego SBR przeprowadzono używając biomasy pochodzącej z działającego w pełnej skali reaktora nityracja-anammox z oczyszczalni ścieków w Zurychu (Szwajcaria). W zależności od serii badań, jako medium dopływające do reaktora stosowano odcieki pochodzące z odwadniania przefermentowanych osadów z Oczyszczalni Ścieków „Wschód” w Gdańsku (RLM = 600000) bądź odciek syntetyczny. Charakterystykę odcieków wykorzystywanych podczas badań przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Charakterystyka odcieków użytych w badaniach

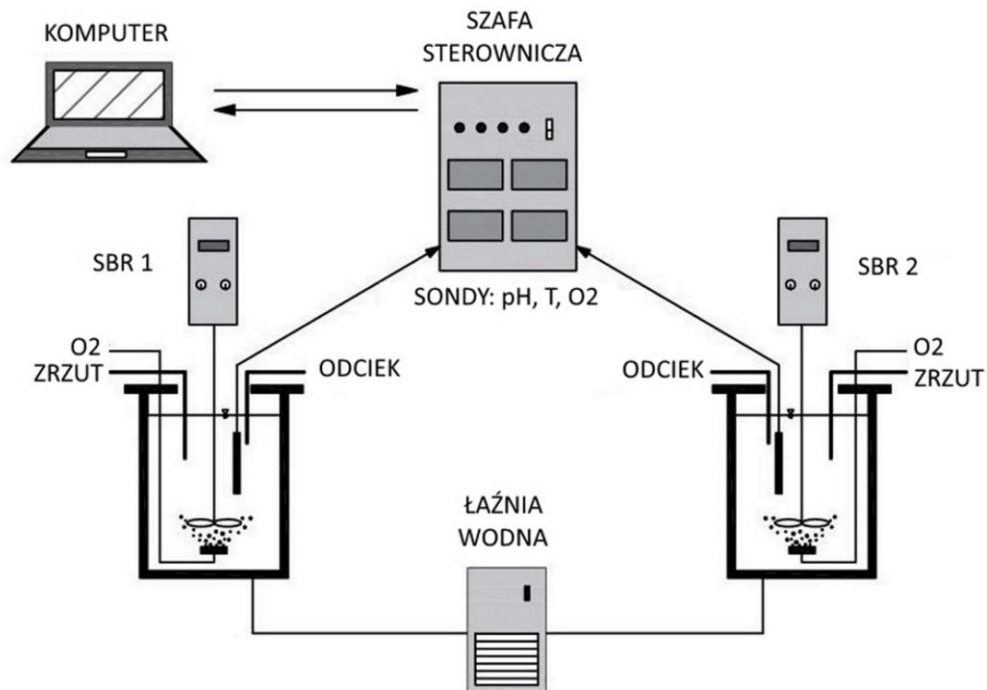
	Nog [g N/m <sup>3</sup> ]	NH <sub>4</sub> -N [g N/m <sup>3</sup> ]	NO <sub>3</sub> -N [g N/m <sup>3</sup> ]	COD [g O <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> ]
Wody poosadowe pochodzące z komór fermentacyjnych	1130 ± 56	1023 ± 214	1,9 ± 0,54	609 ± 249
Odcieki syntetyczne	1000 ± 30	1000 ± 30	0,5 ± 0,23	-

Badania zostały przeprowadzone w układzie laboratoryjnym (rys. 1), składającym się z dwóch reaktorów sekwencyjnych (SBR1, SBR2), wykonanych z plexiglas, o pojemności całkowitej 10 dm<sup>3</sup>. Każdy z reaktorów wyposażony był w mieszadło, zestaw pomp perystaltycznych odpowiadających za zasilanie reaktora wodami osadowymi oraz odprowadzanie cieczy nadosadowej powstałej w podczas dekantacji, system napowietrzania wraz z pomiarem stężenia tlenu rozpuszczonego, temperatury i pH. Dodatkowo każdy reaktor wyposażony był w płaszcz wodny, który w połączeniu z łaźnią wodną zapewniał utrzymanie stałej temperatury na poziomie 30°C. Wyniki pomiarów on-line (stężenie tlenu rozpuszczonego, pH i temperatura) były na bieżąco rejestrowane i archiwizowane podczas wykonywania testu.

Podczas badań laboratoryjnych dotyczących możliwości usuwania azotu z wód poosadowych z zastosowaniem procesu anammox, przeprowadzono dwie serie badań. W pierwszej serii badań analizowano możliwości usuwania azotu w łączonym procesie nityracja-anammox, natomiast w drugiej serii badań analizie poddano tylko proces anammox. W celu określenia stopnia usunięcia azotu podczas cyklu oczyszczania wód poosadowych w reaktorze SBR oraz szybkości przebiegu procesu anammox wykonywano dwa rodzaje testów (TEST 1, TEST 2).

TEST 1 polegał na obserwacji cyklu pracy reaktora SBR w rzeczywistych warunkach, podczas gdy TEST 2 pozwalał na monitorowanie aktywności bakterii anammox. TEST 2 przeprowadzany był w warunkach beztlenowych z dodatkiem odpowiedniej ilości jonów amonowych, azotynów oraz zasadowości w postaci syntetycznej mieszanki NH<sub>4</sub>Cl, NaHCO<sub>3</sub> i NaNO<sub>2</sub>. W trakcie badań pobierano z reaktora próbki o objętości 20 cm<sup>3</sup>, z częstotliwością 30–90 minut. Próbkę były niezwłocznie filtrowane pod próżnią na filtry z włókna szklanego oraz wykonywano oznaczenia: NH<sub>4</sub>-N, NO<sub>2</sub>-N

oraz  $\text{NO}_3\text{-N}$ . W celu określenia stężenia poszczególnych form azotu (azotanów, azotynów i jonów amonowych) w badanych próbach użyto testów kuwetowych (Hach Lange GmbH).

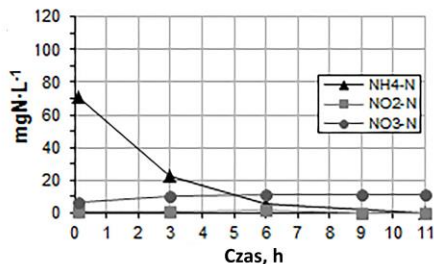
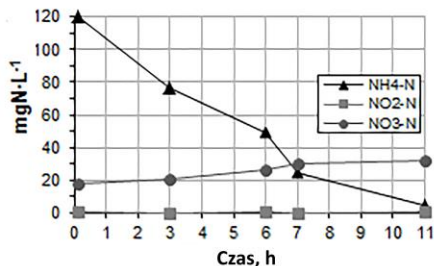


Rys. 1. Układ laboratoryjny

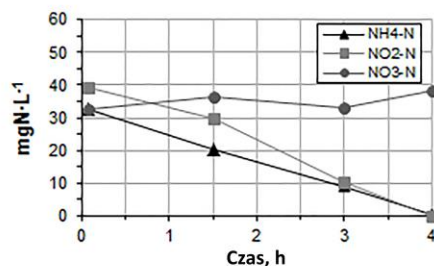
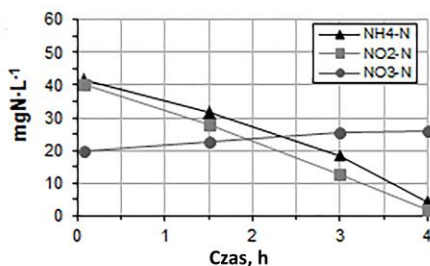
#### 4. WYNIKI BADAŃ

Wyniki badań (TEST 1, TEST 2) przeprowadzanych w reaktorach SBR1 i SBR2 zostały przedstawione na rysunku 2. Maksymalne objętościowe szybkości usuwania azotu w procesach nitrytacja-anammox oraz anammox, wynosiły odpowiednio  $0,245\text{--}0,262 \text{ kg N m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  oraz  $0,360\text{--}0,528 \text{ kg N m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ .

## TEST 1:



## TEST 2:



Rys. 2. Zmiana stężenia form azotu w trakcie trwania testów (TEST 1, TEST 2) [5]

Otrzymane w badaniach szybkości procesów nitrytacja-anammox, anammox oraz konwencjonalnej nityfikacji-denitryfikacji zestawiono z danymi literaturowymi (tabela 2). Zarówno szybkości procesów nitrytacja-anammox, jak i anammox były zbliżone do prezentowanych w literaturze [2, 7]. Jak podają dane literaturowe, szybkość usuwania azotu w konwencjonalnym procesie nityfikacja-denitryfikacja mieści się w zakresie od  $0,0013 \text{ kg N m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  [1] do  $3,6 \text{ kg N m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  [5] w zależności od zastosowanego rozwiązania technologicznego.

Tabela 2. Szybkość usuwania azotu w procesie anammox, nitrytacja-anammox oraz konwencjonalnej nityfikacji-denitryfikacji w reaktorach typu SBR

Proces	VPR [ $\text{kg N m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ ]
Anammox [2]	$0,35 \pm 0,19$
Anammox [3]	0,7
Anammox [10]	0,360–0,528
Nitrytacja-Anammox [4]	0,01–0,909
Nitrytacja-Anammox [7]	0,090–0,510
Nitrytacja-Anammox [10]	0,245–0,262
Nitryfikacja-Denitryfikacja [1]	0,0013
Nitryfikacja-Denitryfikacja [5]	3,0–3,6

## 5. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Osiągane w procesie nitrytacja-anammox szybkości usuwania amoniaku sugerują, że proces ten może być alternatywą dla dotychczas stosowanych metod oczyszczania wód poosadowych. Zastosowanie procesu anammox może obniżyć (nawet do 60%) koszty ponoszone przez oczyszczalnie ścieków związane z napowietrzaniem reaktorów oraz brakiem konieczności dodatku zewnętrznego źródła węgla, a także produkcją niewielkiej ilości osadów nadmiernych.

*Badania zrealizowano w ramach projektu UMO-2011/01/B/ST8/07289, finansowanego przez Narodowego Centrum Nauki.*

## LITERATURA

- [1] CARRERA J., BAEZA J. A., LAFUENTE T., *Biological nitrogen removal of high-strength ammonium industrial wastewater with two-sludge system*, Water Research, 2003, Vol. 37, 4211–4221.
- [2] CHO S., FUJII N., LEE T., OKABE S., *Development of a simultaneous partial nitrification and anaerobic ammonia oxidation process in a single reactor*, Bioresource Technology, 2011, Vol. 102, 652–659.
- [3] DAPENA-MORA A., CAMPOS J.L., MOSQUERA-CORRAL A., JETTEN M.S., MENDEZ R., *Stability of the ANAMMOX process in a gas-lift reactor and a SBR*, Journal of Biotechnology, 2004, Vol. 110, 159–170.
- [4] DAVEREY A., SU S.H., HUANG Y.T., CHEN S.S., SUNG S., LIN J.G., *Partial nitrification and anammox process: A method for high strength optoelectronic industrial wastewater treatment*, Water Research, 2013, Vol. 47, 2929–2937.
- [5] FUX C., VELTEN S., CAROZZI V., SOLLEY D., KELLER J., *Efficient and stable nitrification and denitrification of ammonium-rich sludge dewatering liquor using an SBR with continuous loading*, Water Research, 2006, Vol. 40, 2765–2775.
- [6] HIPPEN A., HELMER C., KUNST S., ROSENWINKEL K.H., SEYFRIED C.F., *Aerobic de-ammonification: a new experience in the treatment of wastewaters*, Water Science and Technology, 1997, Vol. 35, 111–120.
- [7] JOSS A., SALZGEBER D., EUGSTER J., KÖNIG R., ROTTERMANN K., BURGER S., FABIJAN P., LEUMANN S., MOHN J., SIEGRIST H., *Full-scale nitrogen removal from digester liquid with partial nitrification and anammox in one SBR*, Environmental Science and Technology, 2009, Vol. 43, 5301–5306.
- [8] MAKINIA, J., CZERWIONKA, K., OLESZKIEWICZ, J., KULBAT, E., FUDALA- KSIĄZEK, S., *A distillery by-product as an external carbon source for enhancing denitrification in main-stream and sidestream treatment processes*, Water Science and Technology, 2011, Vol. 64, No. 10, 2072–2079.
- [9] SLIEKERS A.O., DERWORT N., GOMEZ J.L.C., STROUS M., KUENEN J.G., JETTEN M.S.M., *Completely autotrophic nitrogen removal over nitrite in one single reactor*, Water Research, 2002, Vol. 36, 2475–2482.
- [10] SOBOTKA D., CZERWIONKA K., MAKINIA J., *The effects of different aeration modes on ammonia removal from sludge digester liquors in the nitrification-anammox process*, Water Science and Technology, 2015, w druku.

- [11] VAN DER STAR W.R.L., ABMA W.R., KARTAL B., VAN LOOSSDERCHT M.C.M., *Application of the anammox process*, [w:] Nitrification pod red.: B.B. WARD, D.J. ARP, M.G. KLOTZ, ASM Press, Washington, DC 2011, 237–263.
- [12] WETT B., *Solved upscaling problems for implementing deammonification of rejection water*. Water Science AND Technology, 2006, Vol. 53, 121–128.

#### APPLICATION OF ANAMMOX PROCESS TO TREAT ANAEROBIC SLUDGE DIGESTER LIQUORS

This paper presents the perspectives on anaerobic biological treatment of the sludge digester liquors. The combined nitrification-anammox process was compared with conventional nitrification-denitrification based on literature data.

The observed volumetric anammox rate was in the range  $0.245\text{--}0.262\text{ kg N m}^{-3}\text{d}^{-1}$ , which is very similar to literature data ( $0.090\text{--}0.510\text{ kg N m}^{-3}\text{d}^{-1}$  [9]). In the conventional nitrification-denitrification process, the average observed rates were in the range  $0.0013\text{ kg N m}^{-3}\text{d}^{-1}$  [10] to  $3.6\text{ kg N m}^{-3}\text{d}^{-1}$  [11]. Application of the anammox process can significantly reduce the cost of wastewater treatment mainly related to aeration, lack of need for an external carbon source and much lower amount of excess sludge.

Sławomir SZERZYNA\*

## **PRZEGLĄD PROCESÓW MEMBRANOWYCH WYKORZYSTYWANYCH DO USUWANIA CHROMU Z ROZTWORÓW WODNYCH**

Obecność chromu w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi stanowi poważne zagrożenie dla ich zdrowia. Związki chromu mogą wykazywać działanie toksyczne oraz rakotwórcze. W artykule omówiono procesy membranowe, które mogą być wykorzystywane do usuwania chromu z wód naturalnych o podwyższonym stężeniu tego metalu.

### **1. WSTĘP**

#### **1.1. ROLA CHROMU ŻYCIU CZŁOWIEKA**

Chrom został zaliczony do pierwiastków niezbędnych do życia człowieka. Występuje na stopniach utlenienia od  $-2$  do  $+6$ . W środowisku naturalnym chrom spotykany jest głównie na  $+3$  i  $+6$  stopniu utlenienia. Obie formy mają znaczny wpływ na zdrowie człowieka [28].

Chrom na  $+3$  stopniu utlenienia ( $\text{Cr}^{+3}$ ) jest niezbędny do prawidłowego funkcjonowania organizmu [5]. Będąc składnikiem kwasu rybonukleinowego (RNA) jest prawdopodobnie odpowiedzialny za stabilizację jego struktury i odgrywa pewną rolę w przemianach białek, lipidów i glukozy wzmacniając działanie insuliny [28, 24].

Chrom na  $+6$  stopniu utlenienia ulega redukcji w organizmie człowieka do  $\text{Cr}^{+3}$  [10]. Narażenie na wysokie dawki chromu  $\text{Cr}^{+6}$  prowadzi do wystąpienia efektów toksycznych, z efektami kancerogennymi włącznie [15, 20].

---

\* Politechnika Wroclawska, Wydział Inżynierii Środowiska, Katedra Technologii Oczyszczania Wody i Ścieków, pl. Grunwaldzki 9, 50-377 Wrocław, slawomir.szerzyzna@pwr.edu.pl.

## 1.2. POCHODZENIE CHROMU W WODACH NATURALNYCH

Podwyższone zawartości chromu w glebach i wodach są najczęściej skutkiem zanieczyszczeń pochodzenia antropogenicznego, między innymi w wyniku działalności garbarni, galwanizerni lub nawożenia gleb osadami ściekowymi. W wyniku kontaktu ścieków garbarskich z wodami zawierającymi rozpuszczony tlen, jony  $\text{Cr}^{+3}$  przekształcają się termodynamicznie w trwałą postać  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . Może mieć to negatywne skutki dla środowiska, ponieważ chrom na +6 stopniu utlenienia jest toksyczny i rakotwórczy [17]. W wodach, w warunkach utleniających, chrom może występować głównie na +6 stopniu utlenienia, w postaci anionów  $\text{CrO}_4^{2-}$  i  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . W warunkach redukcyjnych i w środowisku kwasowym dominują formy na +3 stopniu utlenienia, w postaci kationów  $\text{CrOH}^{2+}$  i  $\text{Cr}^{3+}$  [2].

Stężenie chromu w niezanieczyszczonych rzekach wynosi ok.  $0,5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ . W przypadku zanieczyszczenia wód powierzchniowych związkami chromu, znaczne ilości tego metalu są deponowane w osadach dennych. Na terenie Polski osady denne zawierają średnio  $6 \text{mg}/\text{dm}^3$  chromu, a jego zawartość w glebach Polski, traktowaną jako tło, oszacowano na  $16,8 \text{mg}/\text{dm}^3$  [9]. W wielu zanieczyszczonych rzekach, szczególnie poniżej miejsc zrzutu ścieków zawierających związki chromu, zawartość tego metalu w osadach dennych jest znacznie większa, dochodząc do  $1200 \text{mg}/\text{dm}^3$  w osadach rzeki Łaby, do  $1000 \text{mg}/\text{dm}^3$  w dolnym biegu Renu i do  $700 \text{mg}/\text{dm}^3$  w górnym biegu Wisły [11].

W czystych wodach podziemnych stężenie chromu zawiera się najczęściej w przedziale  $0,1\text{--}20 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ , ale w pobliżu zakładów przemysłowych wytwarzających odpady lub ścieki zawierające chrom zawartość tego pierwiastka w wodach podziemnych może być znacznie wyższa [17]. W wodach podziemnych w sąsiedztwie galwanizerni stwierdzono stężenie chromu  $\text{Cr}^{3+}$  dochodzące do  $100 \text{mg}/\text{dm}^3$  [27].

Dopuszczalne stężenie chromu w wodzie przeznaczonej do spożycia wynosi w Polsce  $50 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  [22].

## 2. PROCESY MEMBRANOWE

Pogarszająca się jakość wód naturalnych oraz rosnące wymagania stawiane wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi powodują, że coraz częściej w układach technologicznych oczyszczania wody stosowane są zaawansowane procesy separacyjne [13]. Niezbędnym elementem do przeprowadzenia separacji jest membrana, która stanowi półprzepuszczalną barierę rozdzielającą dwie fazy ciekłe lub gazowe. Transport masy między tymi fazami możliwy jest przez zastosowanie pewnej siły napędowej. Może nią być różnica ciśnień, stężeń lub potencjału elektrycznego. W oczyszczaniu wody najczęściej stosowane są ciśnieniowe procesy membranowe zwane też



filtracją membranową. Wśród ciśnieniowych procesów membranowych wyróżnić można następujące procesy: mikrofiltrację, ultrafiltrację, nanofiltrację i odwróconą osmozę. Membrany stosowane w tych procesach charakteryzują się różnymi zdolnościami do zatrzymywania cząstek o różnych wielkościach [8, 7]. Ciśnieniowe procesy membranowe mogą być wykorzystane w technologii oczyszczania wód do różnych celów:

- mikrofiltracja – do klarowania wody,
- ultrafiltracja – do klarowania wody i dezynfekcji,
- nanofiltracja – do usuwania koloidów, małocząsteczkowych związków organicznych oraz jonów dwuwartościowych (zmiękczenie wody),
- odwrócona osmoza – do odsalania wody i do usuwania małocząsteczkowych związków organicznych [12].

Cząstki jonowe różnych znaków bardzo często nie różnią się istotnie wielkością, zatem nie mogą być rozdzielane przy pomocy mechanizmu sitowego. Aby membrana selektywnie rozróżniała ładunek jonów, musi posiadać grupy jonoczynne trwale związane z membraną. Dzięki membranom jonowymiennym możliwe jest prowadzenie procesu elektrodializy [18]. Jest to proces, w którym pod wpływem pola elektrycznego, wytworzonego między elektrodami, następuje transport jonów przez membrany jonowymienne z roztworu odsalanego do koncentratu. Aniony obecne w roztworze zasilającym przemieszczają się w stronę anody do momentu napotkania membrany kationowymiennej. Analogicznie przemieszczają się kationy w stronę katody, aż do napotkania nieprzepuszczalnej dla nich membrany anionowymiennej. W konsekwencji strumień zasilający rozdziela się na dwa strumienie: diluat, o niskim stężeniu jonów oraz zatężony koncentrat [26].

Innym procesem membranowym wykorzystującym membrany jonowymienne jest dializa Donnana. W procesie z membraną anionowymienną oddziela ona 2 roztwory o różnym składzie i stężeniu: roztwór oczyszczany (zasilający) oraz roztwór odbierający o względnie dużym stężeniu soli, zwykle NaCl (koncentrat). Gradient potencjału chemicznego po obu stronach przegrody wymusza przepływ anionów Cl<sup>-</sup> z koncentratu do roztworu zasilającego. Ponieważ ruch kationów w tym samym kierunku nie jest możliwy, dlatego dla zachowania elektroneutralności obu roztworów, równoważna ilość anionów transportowana jest z roztworu oczyszczanego do roztworu odbierającego. W ten sposób aniony z roztworu oczyszczanego zastępowane są obojętnymi jonami z koncentratu (tj. chlorkami) [16, 25].

Procesy separacji membranowej mogą rozwiązać wiele problemów towarzyszących konwencjonalnym procesom oczyszczania wody, ponieważ:

- odpowiednio dobrane membrany są doskonałą barierą dla wielu zanieczyszczeń i nie wymagają stosowania chemicznych reagentów, które mogą stanowić wtórne zanieczyszczenie oczyszczanej wody,
- jakość oczyszczonej wody nie zależy od składu wody surowej,

- odpadowy koncentrat zawiera jedynie usunięte zanieczyszczenia występujące pierwotnie w wodzie,
- wydajność reaktora membranowego może być na bieżąco dopasowywana do zapotrzebowania na oczyszczoną wodę [3, 12].

### 3. PROCESY MEMBRANOWE STOSOWANE DO USUWANIA CHROMU Z ROZTWORÓW WODNYCH

Procesy membranowe, a w szczególności odwrócona osmoza, uważane są za jedne z najlepszych dostępnych metod do usuwania chromu z wody. Odwrócona osmoza jest efektywna w usuwaniu wszystkich występujących form chromu i jest oceniana jako proces o dobrej (60–90% usunięcia) lub bardzo dobrej skuteczności (90–100% usunięcia) w usuwaniu chromu  $\text{Cr}^{+6}$  oraz jako proces o bardzo dobrej skuteczności w usuwaniu chromu  $\text{Cr}^{+3}$  [23]. Nanofiltracja może być również skuteczna w usuwaniu chromu z wody, jednak istnieje niewielka ilość danych literaturowych poświęconych temu zagadnieniu [23]. Również inne procesy membranowe były badane pod kątem skuteczności usuwania chromu z roztworów wodnych. Należą do nich ultrafiltracja micelarna z wykorzystaniem kationowych surfaktantów, membranowe procesy wymiany jonowej oraz elektrodializa [23].

Konopczyńska ze współpracownikami badała możliwość usuwania jonów chromu (III) z roztworów techniką ultrafiltracji micelarnej (ang. micellar enhanced ultrafiltration-MEUF) z zastosowaniem membran polimerowych z octanu celulozy oraz polifluorku winylidenu. Chrom usuwany był z roztworów modelowych zawierających  $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  o stężeniach 0,01; 0,05 i 0,1  $\text{g}/\text{dm}^3$ . W procesie MEUF stosowano dwa związki powierzchniowo czynne: anionowy dodecylsarczan sodu oraz niejonowy Rofam10. Skuteczność usuwania chromu (III) wynosiła 90–95%, a stopień zatrzymania zależał od hydrofobowości materiału membrany oraz od rodzaju użytego surfaktantu [14].

Ten sam proces do usuwania chromu z roztworów wodnych badali Abbasi-Garravand i Mulligan [1]. W procesie zastosowano membrany polisulfonowe o granicznej rozdzielczości równej 10 kDa, a jako surfaktantu używano ramnolipid. Skuteczność zatrzymania chromu (VI) zawierała się w zakresie 24,3–98,7%, natomiast większą skuteczność procesu stwierdzono w usuwaniu chromu (III) – 99,4%.

Z kolei Arthanareeswaran ze współpracownikami osiągnęli 93.% skuteczność separacji chromu, z roztworu o stężeniu początkowym równym 200  $\text{mg}/\text{dm}^3$ , w procesie ultrafiltracji wspomaganą polimerami [6].

Zastosowanie nanofiltracji i odwróconej osmozy do oczyszczania wód procesowych z przemysłu metalurgicznego o stężeniu chromu 228  $\text{mg}/\text{dm}^3$  dało bardzo dobre efekty. Proces nanofiltracji pozwolił na osiągnięcie stopnia retencji chromu powyżej

97%, a w procesie odwróconej osmozy uzyskano powyżej 99,5% zatrzymania tego metalu [21].

Bardzo dobre efekty usuwania chromu z roztworów wodnych pozwala osiągnąć proces elektrodializy. Nataraj i inni uzyskali stopień usunięcia chromu z roztworu o stężeniu  $10 \text{ mg/dm}^3$  na poziomie 99%, a w konsekwencji obniżenie stężenia tego metalu poniżej wartości zalecanej przez WHO [19]. Najwyższy stopień usunięcia chromu (równy 99,8%) uzyskano w procesie elektrodejonizacji podczas oczyszczania roztworu o stężeniu chromu  $100 \text{ mg/dm}^3$  [4].

#### 4. WNIOSKI

Chrom obecny w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi stanowi poważne zagrożenia dla ich zdrowia. Bardzo dobre efekty usuwania tego metalu z roztworów wodnych zapewniają procesy membranowe, a w szczególności odwrócona osmoza i elektrodializa. Brakuje jednak informacji literaturowych na temat usuwania chromu z wód naturalnych, w których chrom występuje w stężeniach bliskich dopuszczalnemu stężeniu w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Z tego powodu przewiduje się podjęcie badań dotyczących usuwania chromu z wód z wykorzystaniem procesów membranowych.

*Praca współfinansowana w ramach badań statutowych S40-029.*

#### LITERATURA

- [1] ABBASI-GARRAVAND E., MULLIGAN C.N., *Using micellar enhanced ultrafiltration and reduction techniques for removal of Cr(VI) and Cr(III) from water*, Separation and Purification Technology, 2014, Vol. 132, 505–512.
- [2] ADAMCZYK A.F., WITCZAK S., *Warunki migracji chromu w utworach żwirowo-piaszczystych na przykładzie tarasu rzeki Ropy*, Materiały III Ogólnopolskiego Sympozjum Aktualne Problemy Hydrogeologii, Wydawnictwo AGH, Kraków 1985.
- [3] ADAMSKI W., MAJEWSKA-NOWAK K., *Zastosowanie reaktorów wielofunkcyjnych do oczyszczania wody*, Ochrona Środowiska, 2010, Vol. 32, No. 1, 3–8.
- [4] ALVARADO L., RAMIREZ A., RODRIGUEZ-TORRES I., *Cr(VI) removal by continuous electrodeionization: Study of its basic technologies*, Desalination, 2009, Vol. 249, 423–428.
- [5] ANDERSON R.A., *Recent advances in the clinical and biochemical effects of chromium deficiency*, In Essential and Toxic Trace Elements in Human Health and Disease: An Update, 1993, 221–234.
- [6] ARTHANAREESWARAN G., THANIKAIVELAN P., JAYA N., MOHAN D., RAAJANTHIREN M., *Removal of chromium from aqueous solution using cellulose acetate and sulfonated poly(ether ether ketone) blend ultrafiltration membranes*, Journal of Hazardous Materials, 2007, Vol. B139, 44–49.

- [7] BODZEK M., BOHDZIEWICZ J., KONIECZNY K., *Techniki membranowe w ochronie środowiska*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1997.
- [8] BODZEK M., KONIECZNY K., *Wykorzystanie procesów membranowych w uzdatnianiu wody*, Oficyna Wydawnicza Projprzem-EKO, Bydgoszcz 2005.
- [9] BOJAKOWSKA I., GLIWICZ T., MAŁECKA K., *Wyniki geochemicznych badań osadów wodnych Polski w latach 2003–2005*, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Inspektorat Ochrony Środowiska, 2006.
- [10] DE FLORA S., *Threshold mechanisms and site specificity in chromium (VI) carcinogenesis*, Carcinogenesis, 2000, Vol. 21, 533–541.
- [11] KABATA-PENDIAS A., PENDIAS H., *Biogeochemia pierwiastków śladowych*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1999.
- [12] KABSCH-KORBUTOWICZ M., MAJEWSKA-NOWAK K., *Usuwanie mikrozanieczyszczeń organicznych z wody w procesie ultrafiltracji*, Ochrona Środowiska, 1998, Vol. 20, No. 1, 7–12.
- [13] KABSCH-KORBUTOWICZ M., MAJEWSKA-NOWAK K., *Zastosowanie zintegrowanych procesów membranowych do usuwania substancji organicznych z wody*, Ochrona Środowiska, 2010, Vol. 32, No. 3, 27–32.
- [14] KONOPCZYŃSKA B., DYPKO M., PROCHASKA K., *Zastosowanie techniki MEUF do separacji jonów chromu(III) z modelowych roztworów wodnych chloranu(VII) chromu(III)*, Proceedings of ECOpole, 2013, Vol. 7, No. 2, 633–639.
- [15] LANGARD S., *One hundred years of chromium and cancer: a review of epidemiological evidence and selected case reports*, Am. J. Ind. Med, 1990, Vol. 17, No. 2, 189–215.
- [16] ŁAKOMSKA S., WIŚNIEWSKI J.A., *Usuwanie jonów bromkowych z roztworów wodnych w procesie dializy Donnana*, Ochrona Środowiska, 2012, Vol. 34, No. 1, 35–39.
- [17] MAŁECKI J. J., GRUSZCZYŃSKI T., *Mobilność chromu w strukturze artezyjskiej doliny Krynki w świetle wyników modelowania pola filtracji*, Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego, 2012, Vol. 452, 167–180.
- [18] MIELCZAREK M., WINNICKI T., *Nowoczesne techniki interwencyjnego oczyszczania wód*, Ochrona Środowiska, 1993, Vol. 15, No. 4, 3–6.
- [19] NATARAJ S.K., HOSAMANI K.M., AMINABHAVI T.M., *Potential application of an electro-dialysis pilot plant containing ion-exchange membranes in chromium removal*, Desalination, 2007, Vol. 217, 181–190.
- [20] O'FLAHERTY E.J., *Chromium toxicokinetics*, Toxicology of Metals. Biochemical Aspects, Springer-Verlag, 1995, 215–228.
- [21] PIEDRA E., ALVAREZ J. R., LUQUE S., *Hexavalent chromium removal from chromium plantig rinsing water with membrane technology*, Desalination and Water Treatment, 2015, Vol. 53, 1431–1439.
- [22] ROZPORZĄDZENIE MINISTRA ZDROWIA z dnia 20 kwietnia 2010 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, Dz. U. Nr 72, Poz 466.
- [23] SHARMA S. K., PETRUSEVSKI B., AMY G., *Chromium removal from water: a review*, Journal of Water Supply: Research and Technology – AQUA, 2008, Vol. 57, No. 8, 541–553.
- [24] U.S. NATIONAL LIBRARY OF MEDICINE, *Chromium compounds*, Toxicology Data Network,
- [25] WIŚNIEWSKI J.A., KLIBER S., *Usuwanie bromianów z roztworów wodnych w membranowym procesie wymiany anionowej*, Ochrona Środowiska, 2009, Vol. 31, No. 2, 35–39.
- [26] WIŚNIEWSKI J.A., RÓŻAŃSKA A., *Usuwanie azotanów z roztworów wodnych metodą elektrodializy*, Ochrona Środowiska, 2002, Vol. 24, No. 4, 11–15.
- [27] WITCZAK S., ADAMCZYK A., *Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych i metod ich oznaczania*, tom 2, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Inspektorat Ochrony Środowiska, 1995.

- [28] WORLD HEALTH ORGANIZATION, Chromium, Environmental Health Criteria, 61, Geneva 1988.

#### REVIEW OF MEMBRANE PROCESSES USED FOR CHROMIUM REMOVAL FROM WATER SOLUTIONS

The presence of chromium in water intended for human consumption is a serious threat for their health. Chromium compounds may exhibit toxic and carcinogenic effect. This article discusses membrane processes, which can be used for removing chromium from the natural water with increased concentration of this metal.

Magdalena SZYSZKO\*

## **WPLYW STRĄCANIA WSTĘPNEGO POLIMEREM ORGANICZNYM NA Szybkość DENITRYFIKACJI**

W artykule przedstawiono wyniki badań nad wpływem strącania wstępnego zanieczyszczeń ze ścieków surowych z Oczyszczalni „Dębogórze” k. Gdyni polimerem organicznym Cofloc firmy Atana na szybkość procesu denitryfikacji. Przeanalizowano efektywność usuwania związków organicznych ze ścieków surowych w procesie koagulacji, jak również przeprowadzono serię testów dwufazowych w celu wyznaczenia szybkości denitryfikacji w temperaturze 20°C. Celem badań było określenie, czy strącanie wstępne nie ogranicza szybkości denitryfikacji z uwagi na możliwy deficyt związków organicznych.

### **1. WSTĘP**

W dzisiejszych czasach stawia się wyzwanie inżynierom i technologom dotyczące zrównoważonej gospodarki energią. Nie inaczej jest w przypadku procesów oczyszczania ścieków i przeróbki osadów ściekowych. Jednym z możliwych sposobów odzyskiwania energii jest proces strącania wstępnego przy użyciu polimerów organicznych (ang. Chemically Enhanced Primary Treatment (CEPT)).

Zbadano, że w procesie sedymentacji w osadniku wstępnym można zmniejszyć BZT<sub>5</sub> o 25–40% oraz usunąć 50–70% zawiesiny ogólnej i 5–10% fosforu. Strącanie wstępne daje dużo wyższą efektywność usuwania, tj. 60–90% zawiesiny ogólnej, 40–80% BZT<sub>5</sub>, 30–70% ChZT oraz 65–95% fosforu [2]. Zatem, wykorzystując strącanie wstępne zmniejsza się ładunek materii organicznej i fosforu, które należy usunąć w biologicznym etapie oczyszczania ścieków. Oznacza to, że już w tym momencie otrzymuje się obniżenie zużycia energii, która powinna być wykorzystana w celu

---

\* Politechnika Gdańska, ul. G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk.

doprowadzenia tlenu do utleniania związków organicznych przez osad czynny i nityfikację, co daje zysk w końcowym bilansie energetycznym.

Podczas strącania może być produkowana zwiększona objętość osadu wstępnego. Może to stanowić wadę, gdyż osad ten będzie wymagał większej przepustowości urządzeń do jego przeróbki. Jednak, gdy zwrócimy uwagę na jakość osadu wstępnego po strącaniu wstępnym, może on stać się zaletą. Jak prezentują Ucisik i Henze [13] podczas fermentacji osadów wstępnych występowała wyższa produkcja gazu fermentacyjnego w porównaniu z produkcją gazu z osadów nadmiernych. Na podstawie prezentowanych badań w duńskich oczyszczalniach w Avedøre i Lundtofte stwierdzili oni, że produkcja LKT z osadów pierwotnych wynosiła odpowiednio 197,2 i 255,7 mg ChZT/g s.m.o., podczas gdy dla nadmiernych osadów czynnych z tych samych oczyszczalni była znacznie niższa, i wynosiła 23 i 11,3 mg ChZT/g s.m.o. [13].

W przypadku zastosowania strącania wstępnego zanieczyszczeń zawartych w ściekach surowych należy przeanalizować dostępność węgla organicznego niezbędnego do procesów biologicznego oczyszczania ścieków, tj. denitryfikacji i defosfatacji. Do tych procesów potrzebna jest odpowiednia ilość organicznych związków węgla, które mogły zostać usunięte już w osadniku wstępnym. W przypadku deficytu węgla organicznego, konieczne byłoby jego dozowanie jako źródła zewnętrznego, co miałyby wpływ na koszty eksploatacyjne oczyszczalni.

Koagulanty odgrywają ważną rolę w uzdatnianiu wody, oczyszczaniu ścieków oraz przeróbce osadów ściekowych. Popularnymi koagulantami chemicznymi są sole glinu i żelaza. Skuteczność tych substancji jest dobrze znana, jednak nie są one pozbawione wad, takich jak mała efektywność działania w niskich temperaturach, wysoki koszt, produkcja dużych ilości osadów oraz znaczący wpływ na pH ścieków oczyszczonych [7].

Zastosowanie reagentów organicznych ma w stosunku do nieorganicznych główną zaletę. Produkowany osad zawiera mniej chemicznie związanej wody i może być łatwiej odwadniany. Organiczne koagulanty syntetyczne mają również wady, jak możliwość tworzenia monomerów, które są niepożądane ze względu na ich neurotoksyczność i silne właściwości rakotwórcze. Jako alternatywa stało się popularne wykorzystanie koagulantów naturalnych. Mogą być one wytwarzane z tkanek mikroorganizmów, zwierząt lub roślin. Ponadto są one łatwo biodegradowalne, bezpieczne dla zdrowia ludzi, a także wytwarzają mniejszą objętość osadu [14]. Najbardziej znane koagulanty pochodzą z kaktusa [14], ziarna fasoli [12] czy z taniny [10].

Do niniejszych badań użyto naturalnego polimeru organicznego Cofloc firmy Atana. Cofloc jest to ekologiczny, biodegradowalny i nietoksyczny koagulant, który służy do strącania zawiesin i związków koloidalnych ze ścieków komunalnych i przemysłowych. Ponadto, w stosunku do soli glinu i żelaza, wytwarza o 30% mniej osadów oraz nie zawiera metali, więc nie ogranicza możliwości wykorzystania osadów w rolnictwie.

Badania opisane w niniejszym artykule mają na celu określenie wpływu zmniejszonej ilości organicznych związków węgla w wyniku procesu strącania wstępnego na szybkość procesu denitryfikacji w reaktorach biologicznych.

## 2. METODYKA

### 2.1. POCHODZENIE ŚCIEKÓW I OSADU CZYNNEGO

Badania laboratoryjne przeprowadzono, wykorzystując ścieki surowe oraz osad czynny z Grupowej Oczyszczalni Ścieków „Dębogórze” k. Gdyni, zlokalizowanej w północnej Polsce. Przyjmuje i oczyszcza ona ścieki komunalne z terenu Gdyni, Rumi, Redy, Wejherowa i innych mniejszych, okolicznych miejscowości. Aktualnie obciążenie oczyszczalni szacowane jest na 420000 RLM, przy przepustowości 55000 m<sup>3</sup>/d. Ścieki oczyszczone odprowadzane są do Zatoki Puckiej na odległość ponad 2,3 km od linii brzegowej kolektorem głębokowodnym (pod dnem morskim), zakończonym zestawem dyfuzorów zamontowanym na głębokości ok. 8 m.

W celu przeprowadzenia testów laboratoryjnych wiosną 2014 roku pobierano próby średniodobowe ścieków surowych oraz próby chwilowe osadu czynnego z odpływu z reaktorów biologicznych.

### 2.2. PRZYGOTOWANIE PRÓB DO BADAŃ

W celu przeprowadzenia testów przeprowadzono procesy strącania wstępnego zanieczyszczeń zawartych w ściekach surowych z użyciem polimeru organicznego Atana Cofloc. Producent przygotowuje 30% roztwór, a bezpośrednio przed testami rozcieńcza się go wodą destylowaną w proporcji 1:10. Tak przygotowany reagent dozowano w dawce 1,5 cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup> ścieków surowych. Przez 30 sekund prowadzono mieszanie szybkie mieszadłem magnetycznym z prędkością 300 obrotów na minutę, po czym przez kolejne 10 minut kontynuowano mieszanie z prędkością 130 obrotów na minutę. Po tym czasie wyłączono mieszanie i przeprowadzono proces 2 godzinnej sedymentacji. Ciecz nadosadową zdekantowano, odmierzając 2 dm<sup>3</sup> w celu wykonania testu dwufazowego. Jako porównanie efektywności działania polimeru Atana Cofloc przeprowadzono 2 godzinną sedymentację ścieków surowych bez strącania wstępnego, symulując tym samym pracę osadnika wstępnego w oczyszczalni ścieków. Ponadto przeprowadzono strącanie wstępne zanieczyszczeń przy użyciu siarczanu cynku zgodnie z metodyką opracowaną przez Mamais i in. [9]. Zakłada ona, że ścieki zostaną pozbawione zawiesiny oraz związków koloidalnych, czyli otrzymuje się maksymalną efektywność procesu strącania wstępnego zanieczyszczeń zawartych w ściekach surowych. Zgodnie z tą procedurą sprawdzano pH ścieków surowych, po czym



dodano 10 cm<sup>3</sup> roztworu siarczanu cynku o stężeniu 100 g/dm<sup>3</sup> na 1 dm<sup>3</sup> ścieków surowych. Następnie, próbę mieszano mieszadłem magnetycznym przez 1 minutę, po czym skorygowano odczyn 6 molowym roztworem wodorotlenku sodu do wartości pH około 10,5 i pozostawiono próbę do zsedymetowania osadu. Ciecz nadosadową zdekantowano i skorygowano jej odczyn kwasem solnym do początkowej wartości pH. W ten sposób uzyskano ścieki zawierające tylko frakcję rozpuszczoną związków organicznych, co umożliwia w sposób pośredni ocenę wpływu frakcji wolnorozkładalnej na efektywność procesu denitryfikacji.

Przed testem przeprowadzono sedymentację osadu czynnego i zdekantowano ciecz nadosadową w objętości równej połowie początkowej objętości próby. W ten sposób otrzymano dwukrotnie zagęszczony osad czynny, który wykorzystano w teście dwufazowym.

### 2.3. PRZEPROWADZENIE TESTÓW DWUFAZOWYCH

W celu określenia szybkości denitryfikacji przeprowadzono cztery testy dwufazowe, obejmujące fazę beztlenową (2 godziny) oraz fazę anoksydacyjną (4 godziny). Tego typu testy najlepiej odwzorowują warunki pracy bioreaktorów analizowanej oczyszczalni ścieków. Uwzględniają one aktywność bakterii fosforowych, które zużywają część węgla organicznego w fazie beztlenowej procesu. Pierwsze trzy testy wykonano z użyciem ścieków po sedymentacji i po koagulacji polimerem Atana Cofloc. Ostatni, czwarty test wykonano z wykorzystaniem ścieków po sedymentacji i po strącaniu wstępnym siarczanem cynku.

Testy przeprowadzono w dwóch równoległych reaktorach wsadowych o objętości 4 dm<sup>3</sup> każdy. Reaktory posiadają płaszcze wodne, dzięki którym utrzymywano stałą temperaturę 20°C oraz mieszadła mechaniczne, działające z prędkością 180 obrotów na minutę. Szczegółowo układ reaktorów i panel sterowania prezentują Drewnowski i Mąkinia [4].

Do obu reaktorów wprowadzono po 2 dm<sup>3</sup> zagęszczonego osadu czynnego. W chwili rozpoczęcia testu dodano do obu reaktorów po 2 dm<sup>3</sup> wcześniej przygotowanych ścieków. Uzyskano w ten sposób stężenie osadu zbliżone do stężenia występującego w reaktorze oczyszczalni. Do reaktora 1 wprowadzono ścieki bez strącania wstępnego, a do reaktora 2 ścieki po wcześniejszym strącaniu polimerem Atana Cofloc. Na początku i na końcu testu z każdego reaktora pobrano próby po 50 cm<sup>3</sup> w celu wykonania oznaczeń stężenia osadu. Po zakończeniu fazy beztlenowej, dodano roztwór wodny azotanu potasu, w celu podniesienia stężenia azotanów do wartości około 20 mg NO<sub>3</sub>-N/dm<sup>3</sup>.

## 2.4. METODY ANALITYCZNE

Dla ścieków surowych, ścieków po sedymentacji i ścieków po strącaniu wstępnym wykonano oznaczenia ChZT całkowitego i w próbach sączonych przez filtr o średnicy porów 0,45  $\mu\text{m}$ . W czasie trwania testu w określonych odstępach czasu pobierano próby o objętości około 50  $\text{cm}^3$  z obu reaktorów, po czym filtrowano je w układzie filtracyjnym z próżnią przez sączki szklane (Whatman GF/C), a następnie wykonywano oznaczenia stężeń  $\text{NO}_3\text{-N}$ . Wszystkie analizy przeprowadzono przy użyciu testów kuwetowych Hach Lange i spektrofotometru Xion 500 (Dr Lange GmbH, Berlin, Niemcy). Ponadto, wykonano analizy stężeń azotu ogólnego przy użyciu analizatora TOC z przystawką do oznaczeń azotu ogólnego TN (SHIMADZU Corp., Kioto, Japonia). Metody oznaczeń zastosowane przez obie firmy są zgodne ze standardami APHA 2005 [1]. Stężenie osadu mierzono, wykorzystując metodę wagową zgodnie z Polską Normą (PN-72/C-04559).

## 3. WYNIKI I DYSKUSJA

### 3.1. EFEKTYWNOŚĆ USUWANIA ZANIECZYSZCZEŃ W PROCESIE STRĄCANIA WSTĘPNEGO

Przed rozpoczęciem badań wykonano oznaczenia ChZT,  $\text{PO}_4\text{-P}$  oraz  $\text{NH}_4\text{-N}$  dla ścieków surowych, a po strącaniu takie same oznaczenia wykonano dla ścieków po sedymentacji, koagulacji Ataną Cofloc oraz koagulacji siarczanem cynku. Dodatkowo, przeprowadzono analizę stopnia usuwania związków organicznych, fosforanów oraz azotu amonowego w stosunku do ścieków surowych oraz do ścieków poddanych tylko procesowi sedymentacji. Wyniki analiz i obliczeń przedstawiono w tabeli 1.

ChZT w ściekach surowych wahały się w granicach 795–1060  $\text{mg O}_2/\text{dm}^3$ . Według danych Grupowej Oczyszczalni Ścieków „Dębogórze” średnie roczne ChZT w ściekach surowych w roku 2011 wynosiło 1113  $\text{mg O}_2/\text{dm}^3$ , a zakres zmienności ChZT zawierał się w granicach 900–1600  $\text{mg O}_2/\text{dm}^3$ . W badaniach prezentowanych przez Drewnowskiego i Mąkinię [4] średnie ChZT w ściekach surowych w latach 2009 i 2010 w tej samej oczyszczalni było niższe i wynosiło  $901 \pm 52 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ . Porównując te dane, można stwierdzić, że próby ścieków surowych zastosowane w badaniach były miarodajne. W wyniku procesu dwugodzinnej sedymentacji uzyskano ChZT w cieczy nadosadowej w zakresie od 426 do 700  $\text{mg O}_2/\text{dm}^3$ . Zatem efektywność zmniejszenia wskaźnika ChZT w procesie sedymentacji w warunkach laboratoryjnych wynosiła od 33,9 do 57,4%. Rzeczywista efektywność procesu sedymentacji w osadnikach wstępnych oczyszczalni „Dębogórze” w odniesieniu do zmniejszenia wskaźnika ChZT wynosiła średnio 24,9%. Może być to związane z pracą tych osadników jako aktywne, w których produkowane są lotne kwasy tłuszczowe, mające wpływ

na wzrost ChZT w ściekach odpływających z tego urządzenia. Przeprowadzenie strącania wstępnego polimerem Atana Cofloc wpłynęło na wzrost stopnia usunięcia ChZT. ChZT w tych ściekach wahało się w granicach 325–607 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>, co oznacza usunięcie związków organicznych w zakresie od 29,9 do 66,6% w stosunku do ścieków surowych i od -9,3 do 46 % w porównaniu do ścieków po procesie sedymentacji. W przypadku niektórych testów zastosowanie Atana Cofloc nie miało wpływu na efektywność zmniejszenia wskaźnika ChZT w ściekach.

Tabela 1. Efektywność zmniejszenia ChZT oraz usunięcia PO<sub>4</sub> – P i NH<sub>4</sub> – N w procesie koagulacji

Parametr	Ścieki surowe (A)	Ścieki po 2-godzinnej sedymentacji (B)	Ścieki po koagulacji polimerem Atana Cofloc	Ścieki po koagulacji ZnSO <sub>4</sub>
ChZT (mg ChZT/dm <sup>3</sup> )	934,5 ± 91,7	537,0 ± 106,4	466,0 ± 107,0	235,0 ± 14,1
Zmniejszenie ChZT w stosunku do A (%)	-	42,6 ± 23,1	49,7 ± 22,0	75,4 ± 2,0
Zmniejszenie ChZT w stosunku do B (%)	-	-	11,51 ± 18,1	62,2 ± 3,9
PO <sub>4</sub> -P (mg P/dm <sup>3</sup> )	6,3 ± 0,3	7,3 ± 0,6	6,8 ± 0,5	0,36 ± 0,04
Usuwanie PO <sub>4</sub> -P w stosunku do A (%)	-	-15,6 ± 3,9	-6,7 ± 3,0	94,3 ± 1,1
Usuwanie PO <sub>4</sub> -P w stosunku do B (%)	-	-	7,6 ± 0,98	95,0 ± 1,1
NH <sub>4</sub> - N (mg NH <sub>4</sub> /dm <sup>3</sup> )	68,9 ± 4,0	62,8 ± 9,7	60,7 ± 5,8	64,3 ± 4,8
Usuwanie NH <sub>4</sub> -N w stosunku do A (%)	-	8,7 ± 13,6	11,8 ± 8,9	5,8 ± 0,5
Usuwanie NH <sub>4</sub> -N w stosunku do B (%)	-	-	2,7 ± 5,8	- 4,9 ± 1,8

De Feo i in. [2] podają, że w procesach strącania wstępnego uzyskuje się usunięcie od 30 do 70% ChZT, więc efektywność badanego polimeru była zbliżona do tych danych literaturowych. Proces strącania wstępnego siarczanem cynku skutkował najwyższą efektywnością zmniejszenia wskaźnika ChZT w ściekach surowych. Wynosiła ona od 74 do 76,8%, przy ChZT w cieczy nadosadowej w granicach 225–245 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>. Na tej podstawie można oszacować, że w badanych ściekach surowych około 75% ChZT stanowiły frakcja koloidalna i zawieszinowa, a pozostałe 25% ChZT to frakcja rozpuszczona, która nie ulega usunięciu w procesie koagulacji. Udział frakcji rozpuszczonej w ściekach surowych wg badań prezentowanych przez Drewnowskiego i Mąkinię [4] wynosił dla oczyszczalni „Wschód” w Gdańsku od 19

do 39%, a dla oczyszczalni „Dębogórze” był większy i stanowił od 23 do 46%. W cieczy nadosadowej po procesie koagulacji reagentem Atana Cofloc, frakcja koloidalna i zawiesinowa stanowiły ok. 25% ChZT. Natomiast w próbach po sedymentacji udział tych frakcji wzrasta średnio do 32%.

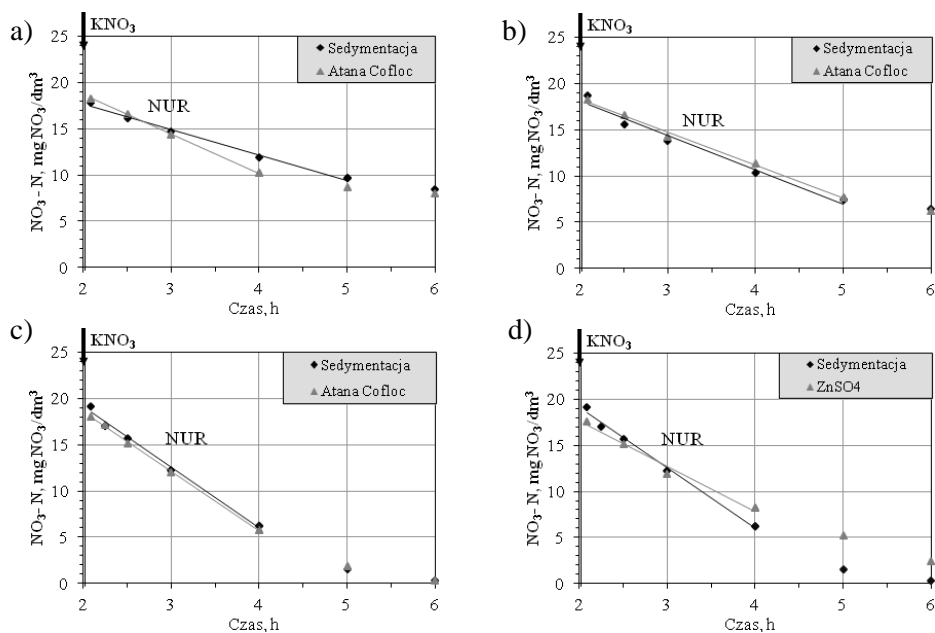
W ściekach po dwugodzinnej sedymentacji, a także w ściekach po strącaniu wstępnym polimerem Atana Cofloc i dwugodzinnej sedymentacji, zaobserwowano nieznaczny wzrost stężenia fosforanów w stosunku do ścieków surowych odpowiednio o  $15,6 \pm 3,9\%$  i  $-6,7 \pm 3,0\%$ . Mógł być on wynikiem hydrolizy związków zawartych w ściekach. Różnice stężeń fosforanów w ściekach bez i ze strącaniem wstępnym były niewielkie, więc dodatek analizowanego reagenta nie wpływał znacząco na jakość ścieków pod tym względem. De Feo i in. [2] prezentują na podstawie swoich badań, że w procesie strącania wstępnego możliwe jest usunięcie fosforu w zakresie od 65 do 95%, natomiast Konieczny P. [9] przedstawia, że w tym samym procesie usunięcie fosforu może osiągać wartość ponad 90%. Podobne do podanych w literaturze efektywności usuwania fosforanów, sięgające 90%, uzyskano w procesie strącania wstępnego z użyciem siarczanu cynku. Oznacza to, że zastosowanie tego reagenta umożliwia nie tylko koagulację zanieczyszczeń, ale także strącenie fosforanów w postaci nierozpuszczalnych soli.

Zastosowanie procesu strącania wstępnego przy użyciu reagentu Atana Cofloc lub siarczanu cynku nie miało wpływu na stężenie azotu amonowego. Wynika to z faktu, że azot amonowy występuje w formie rozpuszczonej, więc proces koagulacji i flokulacji oraz strącania nie powinien mieć większego wpływu na zmianę stężeń tego jonu.

### 3.2. SZYBKOŚĆ PROCESU DENITRYFIKACJI

Dla właściwego przebiegu procesu denitryfikacji niezbędne jest źródło węgla organicznego. Węgiel organiczny, oprócz podziału pod względem stanu fizycznego (substancje rozpuszczone, koloidalne i zawiesinowe), można sklasyfikować również ze względu na szybkość biodegradacji (związki nierozkładalne oraz łatwo i wolnorozkładalne). Cechą związków wolnorozkładalnych jest brak możliwości bezpośredniego metabolizowania ich przez mikroorganizmy. Dlatego, są one rozkładane w procesie hydrolizy do prostszych związków przy udziale enzymów zewnątrzkomórkowych [6]. Wówczas możliwe jest wykorzystywanie produktów hydrolizy do metabolizmu wewnątrzkomórkowego [15]. Związki łatworozkładalne mogą być bezpośrednio metabolizowane przez mikroorganizmy, lecz ich ilość jest często ograniczona. Lotne kwasy tłuszczowe (LKT) są wykorzystywane w komorach beztlenowych, co ogranicza efektywny przebieg denitryfikacji i biologicznej defosfatacji, ponieważ dominującym źródłem węgla w komorach anoksydacyjnych stają się wolnorozkładalne związki węgla. Oleszkiewicz i in. [11] prezentują, że deficyt organicznych związków węgla, ograniczający proces denitryfikacji, jest jedną z głównych przyczyn niezadowalających efektów usuwania azotu w oczyszczalniach. W niniejszych badaniach ścieki zostały

pozbawione części węgla organicznego, stąd należy zbadać, czy obniżenie jego zawartości nie wpływa na ograniczenie efektywności procesu denitryfikacji. Jako punkt odniesienia przyjęto ścieki po procesie sedimentacji. Na rysunku 1 pokazano zmiany stężeń azotu azotanowego w czasie trwania fazy anoksydacyjnej testów dwufazowych z użyciem polimeru Atana Cofloc (a-c) i siarczanu cynku (d).



Rys.1. Zmiana stężeń azotu azotanowego w fazie anoksydacyjnej ze ściekami po strącaniu polimerem Atana Cofloc i  $\text{ZnSO}_4$  w porównaniu do ścieków tylko po procesie sedimentacji w czterech kolejnych testach dwufazowych

Na wykresach zaznaczono krzywe zmian stężeń azotanów, na podstawie których obliczono prędkości poboru azotanów (ang. nitrate utilization rate (NUR)). W prowadzonych testach nie zaobserwowano dwóch prędkości poboru azotanów, co prawdopodobnie spowodowane jest zużyciem łatworozkładalnych związków węgla organicznego w fazie beztlenowej. W teście dwufazowym denitryfikacja przebiegała z wykorzystaniem wolnorozkładalnej frakcji węgla organicznego. Po upływie 2–3 godzin od rozpoczęcia fazy anoksydacyjnej zaobserwowano wyraźny spadek szybkości denitryfikacji. Wynikał on z deficytu węgla organicznego, a proces mógł być dalej kontynuowany w oparciu o endogenne źródło węgla. W tabeli 2 przedstawiono zestawienie wartości szybkości denitryfikacji dla testów dwufazowych. Zaobserwowano, że strącanie wstępne polimerem Atana Cofloc nie wpływa hamująco na proces denitryfikacji. Wskazują na to zbliżone wartości NUR w obu reaktorach dla trzech wykonanych testów. Drewnowski i Mąkinia [4] podają wartości szybkości denitryfikacji

dla testów dwufazowych w oczyszczalniach „Wschód” i „Dębogórze” dla ścieków oczyszczonych mechanicznie oraz dla ścieków po koagulacji siarczanem cynku. W temperaturach letnich (17,0–20,5°C) uzyskali oni wartości NUR dla ścieków oczyszczonych mechanicznie w oczyszczalni „Wschód” wynoszące  $2,3 \pm 0,07$  mg N/g<sub>s.m.o.</sub>·h, a w oczyszczalni „Dębogórze”  $1,8 \pm 0,42$  mg N/g<sub>s.m.o.</sub>·h. Prędkości te są zbliżone do ścieków po sedymentacji w czterech testach dwufazowych w ramach niniejszych badań. Autorzy prezentują także wartości NUR dla ścieków po strącaniu wstępnym siarczanem cynku w tych samych temperaturach. W oczyszczalni „Wschód” otrzymano NUR o wartości średniej  $1,8 \pm 0,01$  mg N/g<sub>s.m.o.</sub>·h, a w oczyszczalni „Dębogórze” była to wartość  $1,3 \pm 0,14$  mg N/g<sub>s.m.o.</sub>·h, co oznacza spadek szybkości NUR w stosunku do ścieków oczyszczonych mechanicznie o 22–44%. Dla porównania, w teście z użyciem siarczanu cynku wykonanym w ramach niniejszych badań, spadek szybkości NUR wynosił 23,5%, co oznacza, że otrzymane wyniki były do siebie zbliżone.

Tabela 2. Zestawienie szybkości poboru azotanów NUR w czterech kolejnych testach dwufazowych

Próba	NUR (mg N/g <sub>s.m.o.</sub> ·h)			
	Test 1	Test 2	Test 3	Test 4
Po sedymentacji	1,23	1,96	2,24	2,24
Po koagulacji Atana Cofloc	1,87	1,92	2,28	-
Po koagulacji ZnSO <sub>4</sub>	-	-	-	1,72

Z wykonanych badań wynika, że polimer Atana Cofloc może być stosowany do strącania wstępnego w zastosowanej dawce, nie wpływając niekorzystnie na procesy denitryfikacji. Zatem, jednocześnie obserwowany wzrost ChZT z osadzie pierwotnym miałby istotne przełożenie na proces fermentacji osadów oraz produkcję biogazu. Według Drewnowskiego [3] frakcja wolnorozkładalna ChZT, która w procesie strącania wstępnego zostaje zatrzymana w osadzie pierwotnym, odgrywa ważną rolę w zakresie usuwania związków organicznych oraz produkcji biogazu w komorach fermentacyjnych, co przekłada się na bilans energetyczny oczyszczalni ścieków. W badaniach prezentowanych przez Gori i in. [5] przedstawiono, że przy zastosowaniu osadników wstępnych zapotrzebowanie na energię do procesów oczyszczania biologicznego zmniejsza się o 3,9%, a dodatkowo produkcja energii dzięki fermentacji osadu wstępnego zwiększyła się o 131%.

Z zaprezentowanych wyników badań wynika, że zastosowanie reagenta Atana Cofloc nie przyczynia się znacznie do ograniczenia szybkości denitryfikacji. Dodatkowo, zwiększa on wskaźnik ChZT w osadzie wstępnym, co niewątpliwie mogłoby generować dodatkowy zysk energetyczny, więc warto by było, jako kolejny krok badań, przeprowadzić testy nad Atana Cofloc pod kątem procesów fermentacji i produkcji

biogazu, by w pełni móc uzyskać informację, jaki zysk w bilansie energetycznym jest możliwy do uzyskania.

#### 4. WNIOSKI

Artykuł miał na celu ocenę wpływu dozowania polimeru organicznego Atana Cofloc na efektywność usuwania ze ścieków związków organicznych oraz na szybkość denitryfikacji w reaktorach biologicznych. Jak wynika z przeprowadzonych badań uzyskano większą efektywność zmniejszenia wskaźnika ChZT w ściekach surowych, która wynosiła  $11,51 \pm 18,1\%$  w stosunku do ścieków poddanych samej sedymentacji. Usunięcie tej ilości związków organicznych może przyczynić się do zwiększenia produkcji biogazu w procesie fermentacji osadu wstępnego. Zaobserwowane w trakcie testów dwufazowych szybkości denitryfikacji w reaktorach, do których dodano ścieki surowe po procesie sedymentacji i po procesie koagulacji reagentem Atana Cofloc były zbliżone, i średnio wynosiły odpowiednio  $1,91 \pm 0,47$  mg N/g<sub>s.m.o.</sub>·h i  $2,02 \pm 0,22$  mg N/g<sub>s.m.o.</sub>·h. Jednocześnie były to nieznacznie wyższe wyniki od uzyskanych dla ścieków poddanych procesowi koagulacji ZnSO<sub>4</sub>, które zawierały tylko frakcję rozpuszczoną związków organicznych. Na tej podstawie można stwierdzić, że wpływ dozowania polimeru (przy dawce wynoszącej 1,5 cm<sup>3</sup>) nie ma istotnego wpływu na szybkości procesu denitryfikacji, przy jednoczesnej korzyści w postaci produkcji zwiększonej ilości osadów wstępnych. By uzyskać pełny obraz działania polimeru, należałoby przeprowadzić proces beztlenowej fermentacji wydzielonych osadów i określić wielkość produkcji lotnych kwasów tłuszczowych.

*Projekt współfinansowany ze środków Funduszy Norweskich, w ramach programu Polsko-Norweska Współpraca Badawcza, Konkurs Główny, realizowany przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju, umowa nr pol-nor/197025/37/2013.*

#### LITERATURA

- [1] APHA 2005, *Standard methods for examination of water and wastewater*, 18th edn. American Public Health Association, Washington, DC.
- [2] DE FEO G., DE GISI S., GALASSO M., *Definition of a practical multi-criteria procedure for selecting the best coagulant in a chemically assisted primary sedimentation process for the treatment of urban wastewater*, Desalination, 2008, Vol. 230, 229–238.
- [3] DREWNOWSKI J., *The impact of slowly biodegradable organic compounds on the oxygen uptake rate in activated sludge systems*, Water Science and Technology, Vol. 69, No. 6, 1136–1144.
- [4] DREWNOWSKI J., MAKINIA J., *The role of biodegradable particulate and colloidal organic compounds in biological nutrient removal activated sludge systems*, Int. J. Environ. Sci. Technol., 2014, Vol. 11, 1973–1988.

- [5] GORI R., GIACCHERINI F., JIANG L., SOBHANI R., ROSSO D., *Role of primary sedimentation on plant-wide energy recovery and carbon footprint*, Water Science and Technology, Vol. 68, No. 3, 870–878.
- [6] HENZE M., GRADY C.P.L. JR, GUJER W., MARAIS G.V.R., MATSUO T., *Activated Sludge Model No. 1. Scientific and Technical Report No.1*, IAWPRC, Londyn 1987.
- [7] KAZI T., VIRUPAKSHI A., *Treatment of tannery wastewater using natural coagulants International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*, 2013, Vol. 2, No. 8.
- [8] KONIECZNY P., *Strącanie bezpośrednie i wstępne jako efektywne i przyjazne środowisku metody oczyszczania ścieków komunalnych i przemysłowych*, Forum Eksploatatora, 2011, Vol. 54, No. 3.
- [9] MAMAIS D., JENKINS D., PITT P., *A rapid physical chemical method for the determination of readily biodegradable soluble COD in municipal wastewater*, Water Research, 1993, Vol. 27, 195–197.
- [10] O'CONNELL D., *Flocculant future, coagulant challenges*, Water treatment chemicals, Speciality chemicals magazine, 2005.
- [11] OLESZKIEWICZ J.A., KALINOWSKA E., DOLD P., BARNARD J.L., BIENIOWSKI M., FERENC Z., JONES R., RYPINA A., SUDOL J., *Feasibility studies and pre-design simulation of Warsaw's new wastewater treatment plant*, Environ. Technol., 2004, Vol. 25, 1405–1411.
- [12] SHILPA B. S., AKANKSHA, KAVITA, GIRISH P., *Evaluation of Cactus and Hyacinth Bean Peels as Natural Coagulants*, International Journal of Chemical and Environmental Engineering, 2012, Vol. 3.
- [13] UCISIK A.S., HENZE M., *Biological hydrolysis and acidification of sludge under anaerobic conditions: The effect of sludge type and origin on the production and composition of volatile fatty acids*, Water Research, 2008, Vol. 42, 3729–3738
- [14] VIJAYARAGHAVAN G., SIVAKUMAR T., VIMAL KUMAR A., *Application of plant based coagulants for Waste water treatment*, International Journal of Advanced Engineering Research and Studies, 2011, Vol. 1, 88–92.
- [15] WANNER J., *Activated sludge population dynamics*, Water Science and Technology, 1994, Vol. 30, No. 11, 159–170.

#### THE IMPACT OF PRIMARY CLARIFICATION WITH ORGANIC POLYMER ON NITRATE UTILIZATION RATE

The article presents the results of research on the impact of primary clarification with using organic polymer Atana Cofloc. In this article analyzed the efficiency of removing organic compounds from raw wastewater during coagulation process. The aim of the study was to determine nitrate utilization rate in two-phase tests conducted in 20°C.



Agnieszka URBANOWSKA, Małgorzata KABSCH-KORBUTOWICZ\*

## OCENA WŁAŚCIWOŚCI TRANSPORTOWYCH MEMBRAN CERAMICZNYCH UŻYWANYCH DO OCZYSZCZANIA WODY

Procesy membranowe są obecnie szeroko stosowane w wielu gałęziach przemysłu oraz w ochronie środowiska do usuwania różnorodnych zanieczyszczeń. W ostatnich latach obserwuje się duże zainteresowanie wykorzystaniem membran ceramicznych w technologiach związanych z oczyszczaniem wody. W przeprowadzonych badaniach określono właściwości transportowe membran ceramicznych: czterech ultrafiltracyjnych oraz jednej mikrofiltracyjnej, wykorzystywanych m. in. do usuwania naturalnych substancji organicznych z wody. Uzyskane wyniki pokazały, że wielkość strumienia permeatu istotnie zależy od ciśnienia transmembranowego oraz od granicznej rozdzielczości membrany (*cut-off*). Wzrost ciśnienia transmembranowego i *cut-off* membran ultrafiltracyjnych skutkowało znaczną poprawą właściwości transportowych testowanych membran. Odstępstwo od tej tendencji zaobserwowano jedynie dla membrany mikrofiltracyjnej.

### 1. WSTĘP

Ciśnieniowe procesy membranowe z użyciem membran ceramicznych są coraz częściej stosowane w wielu gałęziach przemysłu i w ochronie środowiska. Jeszcze do niedawna były one rzadko wykorzystywane, głównie ze względu na wysoką cenę tej grupy materiałów separacyjnych. Ogromny postęp w technologii produkcji membran nieorganicznych oraz malejące ich koszty przyczyniają się do coraz częstszego stosowania tego typu membran w technologiach związanych z oczyszczaniem wody. Pierwsze membrany ceramiczne zostały użyte na początku lat 80. XX wieku do wzbogacania uranu 235 [8]. Znaczący rozwój produkcji membran nieorganicznych stosowanych do separacji cieczy i gazów nastąpił w latach 1980-1985.

---

\* Politechnika Wroclawska, Wydział Inżynierii Środowiska, Katedra Technologii Oczyszczania Wody i Ścieków, Wybrzeże S. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, agnieszka.urbanowska@pwr.edu.pl.

Membrana ceramiczna charakteryzuje się strukturą asymetryczną, złożoną z makroporowego podłoża i cienkiej warstwy aktywnej, decydującej o zdolnościach separacyjnych membrany. Wielkość porów dostępnych na rynku membran ceramicznych wynosi od 0,005 do 1  $\mu\text{m}$ . W typowych membranach grubość warstwy podtrzymującej wynosi 1–3 mm. W membranach mikrofiltracyjnych warstwa separacyjna, o grubości 10–30  $\mu\text{m}$ , wytwarzana jest z tlenku cyrkonu ( $\text{ZrO}_2$ ), tlenku glinu ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) lub węgliku krzemu ( $\text{SiC}$ ). Warstwa aktywna nieorganicznych membran ultrafiltracyjnych ma grubość kilku  $\mu\text{m}$  i formowana jest najczęściej z tlenku cyrkonu ( $\text{ZrO}_2$ ), tlenku glinu ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), tlenku tytanu ( $\text{TiO}_2$ ) lub tlenku ceru ( $\text{CeO}_2$ ) [6, 22, 27].

Rodzaj materiału użytego do wytwarzania warstwy separacyjnej membrany ceramicznej wpływa zarówno na jej strukturę, a tym samym na zdolności separacyjne, jak i na ładunek powierzchniowy, zależny od wartości punktu izoelektrycznego materiału. Wartość tego parametru dla  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{TiO}_2$  i  $\text{ZrO}_2$  wynosi odpowiednio: 8,3 (9,8); 2,7; 6,0 i 7,5 [9]. W przypadku pH separowanych roztworów poniżej wartości punktu izoelektrycznego (IEP), membrana ma ładunek dodatni, zaś podczas filtracji roztworów o  $\text{pH} > \text{IEP}$  membrana przyjmuje ładunek ujemny. Wielkość i znak ładunku powierzchniowego membran ma istotny wpływ na intensywność blokowania membran.

Wśród zalet membran ceramicznych, decydujących o ich przewadze w stosunku do membran organicznych, na szczególnie podkreślenie zasługują [1, 20]:

- wysoka odporność mechaniczna, chemiczna oraz biologiczna,
- wysoka odporność termiczna (możliwa praca w temperaturze przekraczającej 373K),
- możliwość sterylizacji parą wodną,
- długa żywotność,
- możliwość przechowywania w stanie suchym po wypłukaniu,
- możliwość wykorzystania zużytych membran jako materiału ceramicznego.

Ponadto, membrany ceramiczne charakteryzują się dużą porowatością i silną hydrofiliowością, co przy obserwowanym w ostatnich latach spadku ich cen, przyczynia się do coraz większego zainteresowania tym materiałem filtracyjnym [3]. Szerokie ich zastosowanie umożliwia oszczędność surowców i energii, przy stosunkowo dużej wydajności procesu oraz zminimalizowanym zjawisku blokowania membran.

Wszystkie te zalety mogą być decydujące podczas stosowania membran ceramicznych do oczyszczania wody, w tym do usuwania z niej naturalnych substancji organicznych [7, 23]. Należy jednak zaznaczyć, iż pewne ograniczenia ich stosowania wynikają, poza ich łamliwością, z różnej rozszerzalności termicznej membran i obudów, co z kolei powoduje problemy z uszczelnieniem obiegów koncentratu i permeatu [18]. Ponadto, obecnie nie jest możliwe wytworzenie membran ceramicznych o granicznej rozdzielczości (*cut-off*) poniżej 1 kDa [24].

Membrany ceramiczne są używane w wielu gałęziach gospodarki m. in.: w biotechnologii, mikroelektronice czy w przemyśle: farmaceutycznym, kosmetycznym, spożywczym, chemicznym, petrochemicznym, włókienniczym, celulozowo-papierniczym, garbarskim czy metalurgicznym. O ile istnieje dużo doniesień literaturowych na temat

zastosowania membran ceramicznych w różnego rodzaju przemysłach [16, 17, 19], o tyle niewiele jest informacji na temat ich bezpośredniego stosowania w technologii oczyszczania wody i ścieków. W Polsce prowadzone są obecnie różnego rodzaju badania nad użyciem tego typu membran w oczyszczaniu wody i ścieków [10, 11, 13, 21, 26]. Pierwsze zastosowanie mikrofiltracyjnych membran ceramicznych w oczyszczaniu wody dotyczyło obniżenia mętności wody oraz usunięcia z niej wirusów w układach hybrydowych będących połączeniem procesu koagulacji z filtracją membranową [12, 14, 25]. Tego typu membrany wykorzystano również w 2001 roku do oczyszczania wody z jeziora Lago del Brugento (Włochy). Zastosowana technologia pozwoliła na 64% usunięcie węgla organicznego z wody oraz całkowite usunięcie zawiesin oraz mikroorganizmów [4].

Obecnie najwięcej instalacji do oczyszczania wody na membranach ceramicznych znajduje się w Japonii. Największa z nich, o wydajności 171000 m<sup>3</sup>/d, została uruchomiona w kwietniu 2014 roku w Jokohamie. Interesującym jest, że źródłem energii elektrycznej na jej użytek są panele słoneczne zamontowane na dachach budynków obiektu, a źródłem siły napędowej procesu filtracji zamiast pomp jest różnica poziomów wód między źródłem a instalacją. Ponadto, proces oczyszczania jest zaprojektowany tak, aby w całości zagospodarować pozostały po procesie koncentrat [15].

Ze względu na szereg zalet membran ceramicznych, celowym wydawało się być określenie właściwości transportowych membran o różnej granicznej rozdzielczości w stosunku do roztworów modelowych zawierających naturalne substancje organiczne oraz wody z Odry.

## 2. MATERIAŁY I METODY BADAWCZE

Badania przeprowadzono dla wody z rzeki Odry oraz pięciu roztworów modelowych uzyskanych poprzez zmieszanie w odpowiednich proporcjach wody wodociągowej po dechloracji i wody zawierającej naturalne substancje organiczne, którą pobrano ze strumienia wypływającego z Wielkiego Torfowiska Batorowskiego w Górach Stołowych. Charakterystykę badanych roztworów przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Właściwości roztworów badawczych

Typ roztworu	Absorbancja 254 nm, cm <sup>-1</sup>		Barwa, g Pt/m <sup>3</sup>		OWO, g C/m <sup>3</sup>	
	Zakres	Wartość średnia	Zakres	Wartość średnia	Zakres	Wartość średnia
Woda z Odry	0,109–0,154	0,131	18,0–26,8	21,2	4,6–5,1	4,8
Roztwór modelowy 1	0,186–0,245	0,211	29,4–37,8	32,7	6,4–6,8	6,6
Roztwór modelowy 2	0,295–0,359	0,323	51,3–56,3	52,6	7,9–8,3	8,1
Roztwór modelowy 3	0,429–0,517	0,488	73,5–80,5	77,6	9,9–10,4	10,2
Roztwór modelowy 4	0,689–0,780	0,729	112–120	119	13,8–14,5	14,2
Roztwór modelowy 5	0,746–0,897	0,804	123–131	126	16,6–17,7	17,2

W przeprowadzonych badaniach wykorzystano ceramiczne membrany ultrafiltracyjne typu INSIDE CÉRAM™ firmy TAMI Industries wytworzone z mieszaniny  $Al_2O_3$  i  $TiO_2$ . Zastosowano membrany rurowe o długości 25 cm, średnicy zewnętrznej 10 mm oraz średnicy wewnętrznej równej 6 mm dla membran 1-kanalowych i 2 mm dla membran 7-kanalowych. Użyte w badaniach membrany charakteryzują się typową asymetryczną strukturą składającą się z cienkiej warstwy aktywnej oraz grubej warstwy podtrzymującej. Warstwa podtrzymująca wykonana jest z mieszaniny  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$  i  $TiO_2$ , zaś warstwa aktywna z  $TiO_2$ . Charakterystykę membran przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Charakterystyka membran ceramicznych stosowanych do filtracji ciśnieniowej [5]

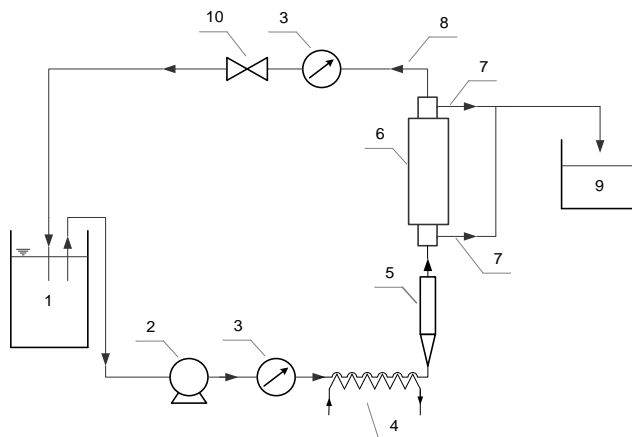
Typ membrany			Cut-off	Max. ciśn., MPa	Max temp., °C	Zakres pH	Czynna powierzchnia filtracyjna, $cm^2$	Grubość warstwy aktywnej membrany, $\mu m$	Średnica porów, nm
1-kanalowe									
CeramINSIDE 15 kDa	UF	15 kDa	< 9	150	0 - 14	40	4,4 ± 0,3	brak danych	
CeramINSIDE 50 kDa		50 kDa							
CeramINSIDE 150 kDa		150 kDa							
7-kanalowe									
CeramINSIDE 300 kDa	UF	300 kDa	< 9	150	0 - 14	125	4,3 ± 0,6	13,6–16,4	
CeramINSIDE 0,14 $\mu m$	MF	0,14 $\mu m$					brak danych	brak danych	

Do przeprowadzenia filtracji membranowej z użyciem membran ceramicznych wykorzystano 2 instalacje laboratoryjne. Na rysunku 1 przedstawiono pilotową instalację do filtracji membranowej w układzie *cross-flow* firmy J.A.M. INOX PRODUKT, przy użyciu której prowadzono badania pod ciśnieniem transmembranowym w zakresie 0,2–0,5 MPa. Jej zasadnicze elementy to: moduł membranowy, zbiornik zasilający o pojemności 10  $dm^3$ , układ termostatowania cieczy obiegowej oraz pompa firmy Grundfos umożliwiająca cyrkulację cieczy w układzie. Membrany były osadzone w metalowej obudowie wyposażonej w elementy uszczelniające oraz łączące z pozostałą częścią instalacji badawczej. Prędkość liniowa przepływu cieczy w module wynosiła 1,9 m/s.

Oceny właściwości transportowych membran, w przedziale ciśnień transmembranowych 0,03–0,12 MPa, dokonano prowadząc badania na laboratoryjnej instalacji ProFlux M12 firmy Millipore (rysunek 2).

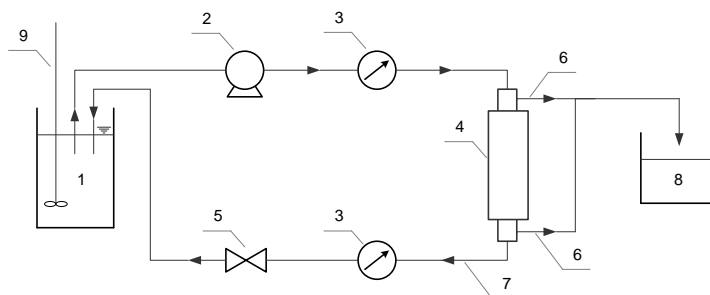
Jest to instalacja pracująca w układzie *cross-flow* z wykorzystaniem modułów filtracyjnych o dowolnej konfiguracji.

Instalacja umożliwia cyrkulację roztworu między zbiornikiem zasilającym o pojemności 3  $dm^3$  a modulem filtracyjnym.



Rys. 1. Schemat instalacji pilotowej firmy J.A.M. INOX PRODUKT (1 - zbiornik zasilający, 2 - pompa, 3 - manometr, 4 - układ termostatowania cieczy, 5 - rotometr, 6 - moduł membranowy, 7 - permeat, 8 - retentat, 9 - zbiornik permeatu, 10 - zawór)

Cyrkulację cieczy zapewnia pompa perystaltyczna o maksymalnej wydajności  $12 \text{ dm}^3/\text{min}$  i ciśnieniu  $0,17 \text{ MPa}$ . System posiada panel sterowania oraz kontrolowania ciśnień i wydajności pomp, a także czujniki zabezpieczające układ przed gwałtowną zmianą ciśnienia i poziomu cieczy w zbiorniku zasilającym.



Rys. 2. Schemat instalacji laboratoryjnej ProFlux M12 firmy Millipore (1 - zbiornik zasilający, 2 - pompa, 3 - czujnik ciśnienia, 4 - moduł membranowy, 5 - zawór, 6 - permeat, 7 - retentat, 8 - zbiornik permeatu, 9 - mieszadło)

Ocenę właściwości transportowych membran ceramicznych dokonano poprzez wyznaczenie strumienia permeatu  $J$  ( $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ ). W celu określenia intensywności blokowania membran wyznaczono wartości oporów membrany i warstwy powodującej fouling.

Gdy filtracji poddawano wodę redestylowaną, wartość oporu membran  $R_{mem}$  wyznaczana była z równania Hagen-Poiseuille'a:

$$J = \frac{\Delta p}{\mu \cdot R_{mem}}, \frac{m^3}{m^2 \cdot d} \quad (1)$$

gdzie:

$\Delta p$  – ciśnienie transmembranowe, Pa,

$M$  – współczynnik lepkości dynamicznej, Pa·s,

$R_{mem}$  – opór membrany,  $m^{-1}$ .

W przypadku filtracji roztworów zawierających substancje organiczne i nieorganiczne równanie Hagedorn-Poiseuille'a przyjmuje postać:

$$J = \frac{\Delta p}{\mu \cdot (R_{mem} + R_f + R_{pol})}, \frac{m^3}{m^2 \cdot d} \quad (2)$$

gdzie:

$R_f$  – opór membrany wynikający z blokowania powierzchni i porów membrany przez substancje znajdujące się w roztworze,  $m^{-1}$ ,

$R_{pol}$  – opór warstwy polaryzacyjnej przy powierzchni membrany,  $m^{-1}$ .

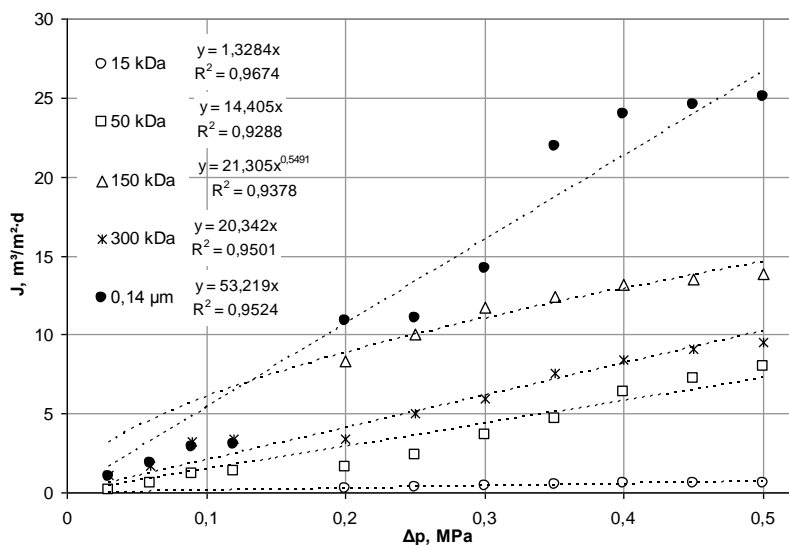
### 3. WYNIKI BADAŃ

W celu analizy właściwości transportowych membran i oceny ich podatności na blokowanie, testy rozpoczęto od określenia strumienia objętościowego permeatu dla wody redestylowanej. Na rysunku 3 przedstawiono wpływ wartości ciśnienia transmembranowego na strumień permeatu testowanych membran (łącznie przedstawiono wyniki badań przeprowadzonych na instalacjach J.A.M. INOX PRODUKT oraz Millipore).

Analiza uzyskanych wyników badań wykazuje, że dla wszystkich typów testowanych membran, wzrost ciśnienia transmembranowego skutkował zwiększeniem wartości strumienia permeatu. W analizowanym zakresie ciśnień, zależność strumienia objętościowego wody redestylowanej od ciśnienia transmembranowego była niemal liniowa dla większości testowanych membran. Uzyskane wartości strumienia permeatu były zbliżone do wartości uzyskanych przez innych badaczy [2].

Wzrost wartości *cut-off* membran, a tym samym wzrost promienia porów membrany, powodował wzrost wydajności hydraulicznej membran. Pewne odstępstwo od tej reguły stwierdzono w przypadku membrany ultrafiltracyjnej, o *cut-off* 300 kDa, której strumień permeatu był mniejszy niż zmierzony dla membrany o *cut-off* 150 kDa. W wytłumaczeniu tej anomalii może pomóc analiza wartości średnic porów i grubości

warstwy aktywnej membran przedstawiona w tabeli 2. Calvo i in. [5] pokazali, że rozrzut tych wartości w analizowanych membranach może być dosyć znaczący, co może sugerować, że w przypadku testowanych membran, średnice porów w membranie 150 kDa były większe niż w membranie 300 kDa. Autorzy ci wykazali także, że porowatość membran o *cut-off* 300 kDa jest mniejsza niż zmierzona dla membran o *cut-off* 150 kDa, czego skutkiem mogą być większe opory przepływu, a tym samym mniejsza przepuszczalność hydrauliczna membran o *cut-off* 150 kDa.

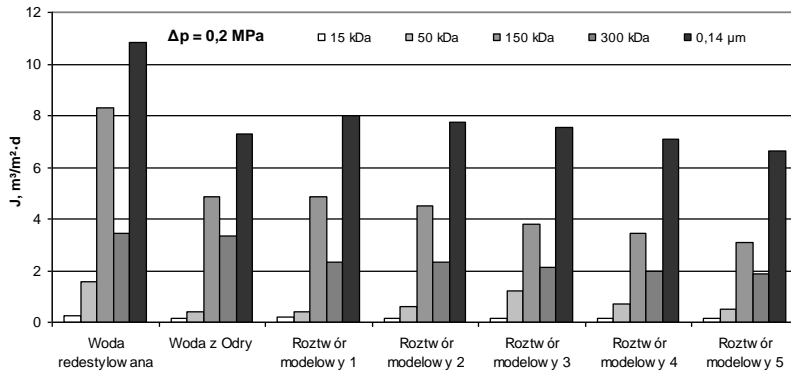


Rys. 3. Wpływ ciśnienia transmembranowego na wielkość strumienia permeatu membran ceramicznych w stosunku do wody redestylowanej

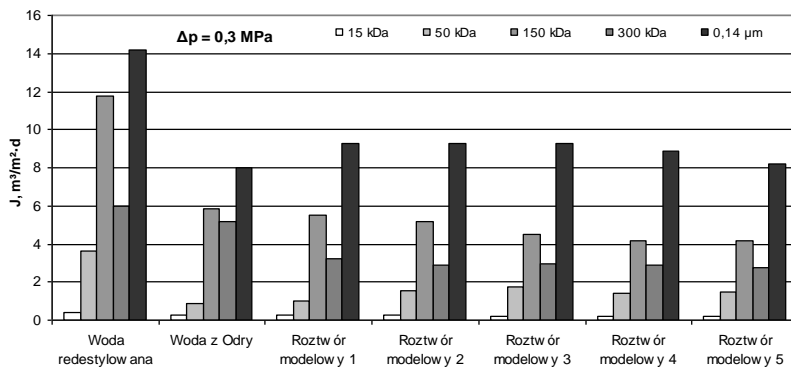
Największy strumień permeatu stwierdzono dla 7-kanalowej membrany mikrofiltracyjnej o *cut-off* 0,14 μm. Wynosił on 26 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·d przy najwyższym z badanych ciśnień - 0,5 MPa. Natomiast najmniejszą wydajnością hydrauliczną charakteryzowały się 1-kanalowe membrany o *cut-off* 15 kDa. Przy ciśnieniu 0,2 MPa strumień permeatu dla tych membran wynosił 1,5 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·d (rysunek 3).

W przypadku ultrafiltracji roztworów modelowych lub wody z Odry (rysunki 4-7) zaobserwowano podobne tendencje jak dla filtracji wody redestylowanej, jednakże bezwzględne wartości strumienia były znacznie mniejsze niż te mierzone dla wody redestylowanej. Odstępstwo od wyżej opisanej tendencji, tj. wzrostu strumienia permeatu wraz ze wzrostem ciśnienia transmembranowego, stwierdzono podczas użycia membrany mikrofiltracyjnej 0,14 μm, w przypadku której jedynie dla ciśnienia transmembranowego poniżej 0,3 MPa obserwowano poprawę właściwości transportowych membrany ze wzrostem wielkości siły napędowej. Efekt ten zauważono dla wszystkich badanych roztworów. Wzrost wartości ciśnienia powyżej 0,3 MPa powo-

dował spadek przepuszczalności membrany, w przypadku filtracji roztworów zawierających naturalne substancje organiczne. Mogło to wynikać z faktu, iż ze względu na dużą średnicę porów membrany mikrofiltracyjnej, makrocząsteczki organiczne wnikały w pory membrany, a rosnące ciśnienie powodowało kompresję tworzących się osadów i zablokowanie porów. Przykładowo, dla filtracji roztworu modelowego 5 przy  $\Delta p = 0,35$  MPa, zastosowanie membrany mikrofiltracyjnej skutkowało uzyskaniem strumienia permeatu równym  $8,64 \text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{d}$ . Natomiast przy najwyższym z badanych ciśnień (0,5 MPa) strumień permeatu był znacznie mniejszy i wynosił  $7,08 \text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{d}$  (rysunki 5 i 7).

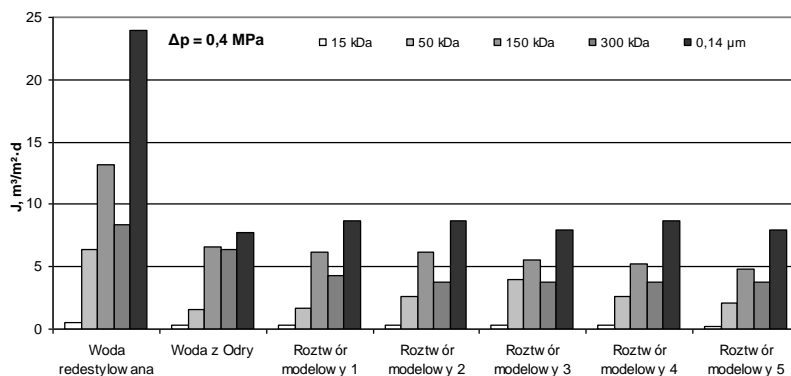


Rys. 4. Wpływ typu roztworu i membrany ceramicznej na wartość strumienia permeatu ( $\Delta p = 0,2$  MPa)

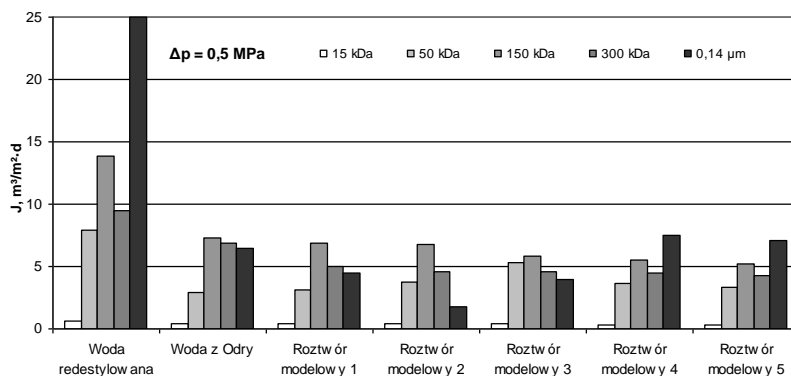


Rys. 5. Wpływ typu roztworu i membrany ceramicznej na wartość strumienia permeatu ( $\Delta p = 0,3$  MPa)





Rys. 6. Wpływ typu roztworu i membrany ceramicznej na wartość strumienia permeatu ( $\Delta p = 0,4$  MPa)



Rys. 7. Wpływ typu roztworu i membrany ceramicznej na wartość strumienia permeatu ( $\Delta p = 0,5$  MPa)

Spadek wydajności hydraulicznej membran, w przypadku filtracji roztworów zawierających substancje organiczne, wynikał ze wzrostu wartości oporów przepływu na skutek blokowania membran.

Gdy filtracji poddawano wodę redestylowaną, wartość oporu membran wynosiła dla testowanych membran przy ciśnieniu transmembranowym 0,2 MPa od  $1,59 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-1}$  do  $6,24 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-1}$  (tabela 3). Opory malały wraz ze zwiększeniem się średnicy porów membrany. Stwierdzono, że opór membrany o większej wartości *cut-off* był o 1 rząd mniejszy w porównaniu do wartości stwierdzonej dla membrany bardziej zwartej.

Tabela 3. Opory właściwe membran ceramicznych (20°C)

Membrana	Opór membrany, m <sup>-1</sup>			
	0,2 MPa	0,3 MPa	0,4 MPa	0,5 MPa
15 kDa	6,24·10 <sup>13</sup>	6,24·10 <sup>13</sup>	6,24·10 <sup>13</sup>	6,93·10 <sup>13</sup>
50 kDa	1,08·10 <sup>13</sup>	7,13·10 <sup>12</sup>	5,39·10 <sup>12</sup>	5,42·10 <sup>12</sup>
150 kDa	2,08·10 <sup>12</sup>	2,20·10 <sup>12</sup>	2,63·10 <sup>12</sup>	3,12·10 <sup>12</sup>
300 kDa	5,02·10 <sup>12</sup>	4,32·10 <sup>12</sup>	4,10·10 <sup>12</sup>	4,53·10 <sup>12</sup>
0,14 μm	1,59·10 <sup>12</sup>	1,82·10 <sup>12</sup>	1,44·10 <sup>12</sup>	1,72·10 <sup>12</sup>

Wartości całkowitego oporu hydraulicznego, w przypadku filtracji roztworów o różnej zawartości związków organicznych przedstawiono w tabelach 4 i 5. Przykładowo, dla filtracji wody z Odry przy ciśnieniu transmembranowym 0,2 MPa, całkowite opory przepływu ( $R_{mem}+R_f+R_{pol}$ ) wynosiły 1,04·10<sup>14</sup>; 4,54·10<sup>13</sup>; 3,56·10<sup>12</sup>; 5,19·10<sup>12</sup> i 2,36·10<sup>12</sup> m<sup>-1</sup> odpowiednio dla membran 15 kDa, 50 kDa, 150 kDa, 300 kDa i 0,14 μm. Analiza przedstawionych danych pozwala stwierdzić, że opory całkowite znacząco maleją w przypadku filtracji z użyciem membran o większej granicznej rozdzielczości, a tym samym o większej średnicy porów. Wynika to z faktu, iż blokowanie tych membran następuje głównie na skutek penetracji składników roztworu w pory membrany. Dla membran o mniejszej średnicy porów, wzrost oporów membrany związany jest głównie z osadzaniem się składników filtrowanego roztworu na powierzchni membran. Dzięki pracy systemu w układzie z przepływem krzyżowym, odkładające się na powierzchni membran składniki są na bieżąco z niej usuwane. Można także zauważyć, że wzrost zawartości w oczyszczanej wodzie związków organicznych powoduje wzrost całkowitych oporów filtracji. Porównując uzyskane wyniki dla dwóch skrajnych testowanych ciśnień transmembranowych 0,2 i 0,5 MPa zaobserwowano, że wraz ze wzrostem ciśnienia całkowite opory membrany nie uległy istotnym zmianom.

Tabela 4. Wartości całkowitego oporu przepływu podczas filtracji roztworów o różnej zawartości związków organicznych przy ciśnieniu transmembranowym 0,2 MPa

Roztwór	Opór membrany, m <sup>-1</sup>				
	15 kDa	50 kDa	150 kDa	300 kDa	0,14 μm
Woda redestylowana	6,24·10 <sup>13</sup>	1,08·10 <sup>13</sup>	2,08·10 <sup>12</sup>	5,02·10 <sup>12</sup>	1,59·10 <sup>12</sup>
Woda z Odry	1,04·10 <sup>14</sup>	4,54·10 <sup>13</sup>	3,56·10 <sup>12</sup>	5,19·10 <sup>12</sup>	2,36·10 <sup>12</sup>
Roztwór modelowy 1	8,91·10 <sup>13</sup>	4,16·10 <sup>13</sup>	3,56·10 <sup>12</sup>	7,41·10 <sup>12</sup>	2,16·10 <sup>12</sup>
Roztwór modelowy 2	1,04·10 <sup>14</sup>	2,77·10 <sup>13</sup>	3,84·10 <sup>12</sup>	7,41·10 <sup>12</sup>	2,22·10 <sup>12</sup>
Roztwór modelowy 3	1,13·10 <sup>14</sup>	1,43·10 <sup>13</sup>	4,54·10 <sup>12</sup>	8,19·10 <sup>12</sup>	2,29·10 <sup>12</sup>
Roztwór modelowy 4	1,31·10 <sup>14</sup>	2,38·10 <sup>13</sup>	4,99·10 <sup>12</sup>	8,65·10 <sup>12</sup>	2,43·10 <sup>12</sup>
Roztwór modelowy 5	1,31·10 <sup>14</sup>	3,33·10 <sup>13</sup>	5,54·10 <sup>12</sup>	9,16·10 <sup>12</sup>	2,59·10 <sup>12</sup>

Tabela 5. Wartości całkowitego oporu przepływu podczas filtracji roztworów o różnej zawartości związków organicznych przy ciśnieniu transmembranowym 0,5 MPa

Roztwór	Opór membrany, m <sup>-1</sup>				
	15 kDa	50 kDa	150 kDa	300 kDa	0,14 μm
Woda redestylowana	6,93·10 <sup>13</sup>	5,42·10 <sup>12</sup>	3,12·10 <sup>12</sup>	4,53·10 <sup>12</sup>	1,72·10 <sup>12</sup>
Woda z Odry	1,08·10 <sup>14</sup>	1,47·10 <sup>13</sup>	5,94·10 <sup>12</sup>	6,28·10 <sup>12</sup>	6,71·10 <sup>12</sup>
Roztwór modelowy 1	1,06·10 <sup>14</sup>	1,39·10 <sup>13</sup>	6,24·10 <sup>12</sup>	8,65·10 <sup>12</sup>	9,73·10 <sup>12</sup>
Roztwór modelowy 2	1,09·10 <sup>14</sup>	1,13·10 <sup>13</sup>	6,40·10 <sup>12</sup>	9,49·10 <sup>12</sup>	2,43·10 <sup>13</sup>
Roztwór modelowy 3	1,18·10 <sup>14</sup>	8,05·10 <sup>12</sup>	7,34·10 <sup>12</sup>	9,49·10 <sup>12</sup>	1,08·10 <sup>13</sup>
Roztwór modelowy 4	1,36·10 <sup>14</sup>	1,19·10 <sup>13</sup>	7,80·10 <sup>12</sup>	9,73·10 <sup>12</sup>	5,72·10 <sup>12</sup>
Roztwór modelowy 5	1,60·10 <sup>14</sup>	1,31·10 <sup>13</sup>	8,32·10 <sup>12</sup>	9,98·10 <sup>12</sup>	6,08·10 <sup>12</sup>

#### 4. PODSUMOWANIE

Przeprowadzone badania nad oceną właściwości transportowych membran ceramicznych wykazały, iż wielkość strumienia permeatu istotnie zależy od ciśnienia transmembranowego oraz od granicznej rozdzielczości membrany. Wzrost ciśnienia transmembranowego oraz *cut-off* membran ultrafiltracyjnych skutkował poprawą właściwości transportowych testowanych membran. Odstępstwo od tej tendencji zaobserwowano tylko dla membrany mikrofiltracyjnej 0,14 μm, w przypadku której jedynie dla niższych wartości ciśnień (poniżej 0,3 MPa) zaobserwowano polepszenie właściwości transportowych membrany wraz ze wzrostem wielkości siły napędowej. Dalszy wzrost ciśnienia powodował spadek przepuszczalności membrany, co mogło wynikać ze wzrostu wartości oporów przepływu na skutek blokowania membran. Zaobserwowano także, że opory całkowite znacząco maleją w przypadku filtracji z użyciem membran o większej wartości *cut-off*. Wynika to z faktu, iż blokowanie tych membran następuje głównie na skutek penetracji składników roztworu w pory membrany.

*Praca współfinansowana w ramach badań statutowych S40-029.*

#### LITERATURA

- [1] ANVENTOSA-DELARA E., BARREDO-DAMAS S., ZURIAGA-AGUSTI E., ALCAINA-MIRANDA M. I., IBORRA-CLAR M. I., *Ultrafiltration ceramic membrane performance during the treatment of model solutions containing dye and salt*, Separation and Purification Technology, 2014, Vol. 129, 96–105.
- [2] BARREDO-DAMAS S., ALCAINA-MIRANDA M. I., BES-PIÁ A., IBORRA-CLAR M. I., IBORRA-CLAR A., MENDOZA-ROCA J. A., *Ceramic membrane behaviour in textile wastewater ultrafiltration*, Desalination, 2010, Vol. 250, 623–628.

- [3] BARREDO-DAMAS S., ALCAINA-MIRANDA M. I., CLAR-IBORRA M. I., MENDOZA-ROCA J. A., *Application of tubular ceramic ultrafiltration membranes for the treatment of integrated textile wastewaters*, Chemical Engineering Journal, 2012, Vol. 192, 211–218.
- [4] BOTTINO A., CAPANNELLI C., DEL BORGHI A., COLOMBINO M., CONIO O., *Water treatment for drinking purpose: ceramic microfiltration application*, Desalination, 2001, Vol. 141, 75–79.
- [5] CALVO J.I., BOTTINO A., GUSTAVO CAPANNELLI G., HERNANDEZ A., *Pore size distribution of ceramic UF membranes by liquid–liquid displacement porosimetry*, Journal of Membrane Science, 2008, Vol. 310, 531–538.
- [6] CHANG Q., ZHOU J. WANG Y., LIANG J., ZHANG X., CERNEAUX S., WANG X., ZHU Z., DONG Y., *Application of ceramic microfiltration membrane modified by nano-TiO<sub>2</sub> coating in separation of a stable oil-in-water emulsion*, Journal of Membrane Science, 2014, Vol. 456, 128–133.
- [7] FAN X., WEI D., ZHANG X., LEI Y., NOGUCHI H., *Removal of organic matter and disinfection by-products precursors in a hybrid process combining ozonation with ceramic membrane ultrafiltration*, Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2015, Vol. 9, 112–120.
- [8] GILLOT J., *The developing use of inorganic membranes: a historical perspective*, [w:] Inorganic Membranes: Synthesis, Characterization and Application, pod red. R. Bhavé, Van Nostrand Reinhold, New York 1991, 1–9.
- [9] KAVANAUGH M. C., *Modified Coagulation for Improved Removal of THM Precursors*, Journal AWWA, 1978, Vol. 70, 613–620.
- [10] KONIECZNY K. RAJCA M., BODZEK M., DABIŃSKI J., *Usuwanie substancji organicznych metodą ultrafiltracji z wykorzystaniem polskich membran ceramicznych*, Zeszyty Naukowe. Inżynieria Środowiska / Politechnika Śląska, 2002, Vol. 47, 85–94.
- [11] KOWALSKA I., *Wykorzystanie ceramicznych membran ultrafiltracyjnych do usuwania substancji powierzchniowo czynnych z roztworów wodnych*, Ochrona Środowiska, 2011, Vol. 33, 41–45.
- [12] LERCH A., PANGLISCH S., GIMBEL R., *Research experiences in direct potable water treatment using coagulation/ultrafiltration*, Water Science and Technology, 2005, Vol. 51, 221–229.
- [13] MAJEWSKA-NOWAK K., KAWIECKA-SKOWRON J., KABSCH-KORBUTOWICZ M., URBANOWSKA A., *Skuteczność usuwania naturalnych i antropogenicznych barwnych substancji organicznych w procesie ultrafiltracji na membranach ceramicznych*, Ochrona Środowiska, 2010, Vol. 32, 11–14.
- [14] MATSUSHITA T., MATSUI Y., SHIRASAKI N., KATO Y., *Effect of membrane pore size, coagulation time, and coagulant dose on virus removal by a coagulation-ceramic microfiltration hybrid system*, Desalination, 2005, Vol. 178, 21–26.
- [15] METAWATER, Ceramic Membrane Filtration System, Installation record, [http://www.metawater.co.jp/eng/product/drinking/membrane\\_clarify/location.html](http://www.metawater.co.jp/eng/product/drinking/membrane_clarify/location.html) [data dostępu: 2015-03-12].
- [16] MIHULKA M., *Charakterystyka technologiczna przemysłu włókienniczego w Unii Europejskiej*, Ministerstwo Środowiska, Warszawa 2003 (praca niepublikowana).
- [17] MIKULÁŠEK P., KOPECKÝ V., KUŠNIEREK O., *Characterization of nanofiltration membranes used in the separation of aqueous dye-salt solutions*, Environment Protection Engineering, 2005, Vol. 3–4, 169–176.
- [18] MELIN T. RAUTENBACH R., *Membranverfahren: Grundlagen der Modul- und Anlageauslegung*, Springer-Verlag, Berlin 2007.
- [19] PUFF Z., *Minimalizacja niebezpiecznych odpadów przemysłowych w technologii chemicznej obróbki powierzchni*, sprawozdanie z realizacji tematu, Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, Zespół Ceramiki Specjalnej, Warszawa 2005 (praca niepublikowana).

- [20] SHANG R., VERLIEFDE A. R. D., HU J., HEIJMAN S. G. J., RIETVELD L. C., *The impact of EfOM, NOM and cations on phosphate rejection by tight ceramic ultrafiltration*, Separation and Purification Technology, 2014, Vol. 132, 289–294.
- [21] SZANIAWSKA D., ĆWIRKO K., GABRIEL-PÓLROLNICZAK U., SOBÓL M., *Separacja białka i produktów hydrolizy białka z odpadowych solanek z zastosowaniem ultrafiltracyjnych membran ceramicznych i wielostopniowego systemu membranowego*, Inżynieria i Aparatura Chemiczna, 2014, Vol. 53, 296–297.
- [22] TSURU T., *Nano/subnano-tuning of porous ceramic membranes for molecular separation*, Journal Sol-Gel Science Technology, 2008, Vol. 46, 349–361.
- [23] URBANOWSKA A., KABSCH-KORBUTOWICZ M., *Influence of operating conditions on performance of ceramic membrane used for water treatment*, Chemical Papers, 2014, Vol. 68, 190–196.
- [24] XING W., FAN Y., JIN W., *Application of Ceramic Membranes in the Treatment of Water*, [w:] Functional Nanostructured Materials and Membranes for Water Treatment, pod red. Duke M., Zhao D., Seminat R., Wiley-VCH, Weinheim 2013.
- [25] YONEKAWA H., OOGINK M., *Ceramic membranes: the future for drinking water production?*, 2008, [http://www.show-info.nl/\\_upload/aquatechamsterdam2008/docs/20081002\\_AquaStage\\_Presentation\\_Metawater\\_RWB.pdf](http://www.show-info.nl/_upload/aquatechamsterdam2008/docs/20081002_AquaStage_Presentation_Metawater_RWB.pdf).
- [26] ZAKRZEWSKA-TRZNADEL G., HARASIMOWICZ M., TYMIŃSKI B., CHMIELEWSKI A. G., *Oczyszczanie roztworów promieniotwórczych za pomocą membran ceramicznych*, Zeszyty Naukowe. Inżynieria Środowiska / Politechnika Śląska, 2002, Vol. 46, 229–236.
- [27] ZENG Z., XIAO X., GUI Z., LI L., *AFM study on surface morphology of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> composite ceramic membranes*, Journal of Membrane Science, 1997, Vol. 136, 153–160.

#### EVALUATION OF CERAMIC MEMBRANE TRANSPORT PROPERTIES USED IN WATER TREATMENT

Membrane processes are widely applied in vast industry areas as well as in environment protection for wide range of contaminants removal. Recently, increasing interest in application of ceramic membranes in water treatment technology could be observed. Conducted experiments enabled transport properties determination of 4 ultrafiltration and 1 microfiltration membrane used, among others, for water treatment contaminated with natural organic matter. Obtained results have shown that permeate flux significantly depend on transmembrane pressure and membrane cut-off. Increase of transmembrane pressure and membrane cut-off resulted in considerable improvement in membrane transport properties. Only one microfiltration membrane deviated from this conclusion.

Kamil WISNIEWSKI\*

## **MODEL OCZYSZCZALNI ŚCIEKÓW JAKO NARZĘDZIE DO OPTYMALIZACJI PROCESÓW BIOLOGICZNYCH**

W artykule pokazano przykład zastosowania modelu oczyszczalni ścieków jako narzędzia do optymalizacji pracy oczyszczalni. W tym celu dla przykładowej oczyszczalni ścieków opracowano model komputerowy, który następnie poddano symulacji dynamicznej. W artykule opisano wyniki symulacji dla systemu trójfazowego w procesie Bardenpho, uzupełnionym komorą predenitryfikacji (układ zbliżony do JHB). Model komputerowy oczyszczalni ścieków opracowano w programie GPS-X 6.4 (Hydromantis, Kanada). W czasie badań symulacyjnych obserwowano zmiany stężenia azotu i fosforu w komorach biologicznych oraz w odpływie z oczyszczalni ścieków. Dodatkowo, przedstawiono wyniki optymalizacji systemu napowietrzania komór biologicznych jak również wpływ wewnętrznej recyrkulacji na zużycie energii elektrycznej. Symulacje przeprowadzono przy różnych stężeniach tlenu rozpuszczonego w fazie nityfikacji oraz przy różnych natężeniach przepływu recyrkulacji wewnętrznej z komory nityfikacyjnej do komory denitryfikacyjnej. Stężenia tlenu rozpuszczonego wynosiły od 0,5 do 2 mg/l. Natomiast zakres natężeń recyrkulacji wewnętrznej odpowiadały natężeniom przepływów równych od 50% do 300% dopływających ścieków.

### **1. WPROWADZENIE**

Matematyczne modelowanie procesów biologicznych jest uważane jako główne narzędzie do optymalizacji oczyszczalni ścieków. Modelowanie matematyczne jest nieodłącznym elementem podczas projektowania oraz eksploatacji oczyszczalni ścieków. Poprawnie sformułowany opis matematyczny pozwala na znaczną redukcję czasu przy testowaniu nowych rozwiązań technologicznych w realnie istniejących systemach oczyszczania ścieków. Największą zaletą modelowania matematycznego jest możliwość bezpiecznego i szybkiego testowania dowolnej liczby wariantów koncepcyjnych, konstrukcyjnych i operacyjnych.

W celu ustandaryzowania modelu matematycznego procesów biochemicznych została powołana specjalna grupa robacza IAWPRC (International Association on Water Pollution Research and Control) na początku lat osiemdziesiątych. Powołana grupa

---

\* Politechnika Gdańska, Wydział Inżynierii Lądowej i Środowiska, ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, kamwisni@pg.gda.pl.

miała na celu opracowanie modeli mogących odwzorować procesy zachodzące podczas biologicznego oczyszczania ścieków metodą osadu czynnego ASM (Activated Sludge Model) [3]. Grupa ta rozwinęła modele opisujące najważniejsze procesy oczyszczania ścieków takich jak nityfikacja, denityfikacja oraz usuwanie fosforu [4]. Przydatnym narzędziem do symulacji procesów biochemicznych mogą być oprogramowania komputerowe m.in. GPS-X, SIMBA, WEST, BIOWIN. Dzięki programom opartym na modelu osadu czynnego może być prowadzona duża liczba wirtualnych eksperymentów w różnych warunkach eksploatacyjnych.

Na podstawie modelu ASM2d (Activated Sludge Model Number 2d) przeprowadzono dynamiczną symulację dla typowej zmienności dobowej dla oczyszczalni ścieków o wielkości ok. 200 000 RLM. Dodatkowo, przedstawiono wyniki optymalizacji systemu napowietrzania komór biologicznych jak również wpływ wewnętrznej recykulacji na zużycie energii elektrycznej. Symulacje komputerowe przeprowadzono za pomocą programu GPS-X 6.4 (Hydromantis, Kanada).

## 2. MODELOWANIE KOMPUTEROWE

Modelowanie matematyczne staje się nieodłącznym elementem projektowania i eksploatacji systemów oczyszczania ścieków, zwłaszcza z wykorzystaniem osadu czynnego [1]. Zastosowanie modeli matematycznych pozwala na analizę, w krótkim czasie i przy niskim nakładzie finansowym, wielu rozwiązań technologicznych oraz na symulację zdarzeń w warunkach typowych dla układu rzeczywistego [2, 4]. Biochemiczny model matematyczny ASM (Activated Sludge Model) opisuje przemiany związków organicznych, fosforowych oraz azotowych, którego równania przedstawiono za pomocą macierzy Petersena. Zapis ten umożliwia czytelne powiązanie kinetyki procesów z szybkością zmian stężenia frakcji modelowych. Model bazuje na równaniach bilansu masy oraz zależnościach stechiometrycznych i kinetycznych. Zapis procesów biologicznych w taki sposób umożliwia łatwą rozbudowę oraz modyfikację modelu, który można dostosować do procesów biochemicznych zachodzących w danym systemie.

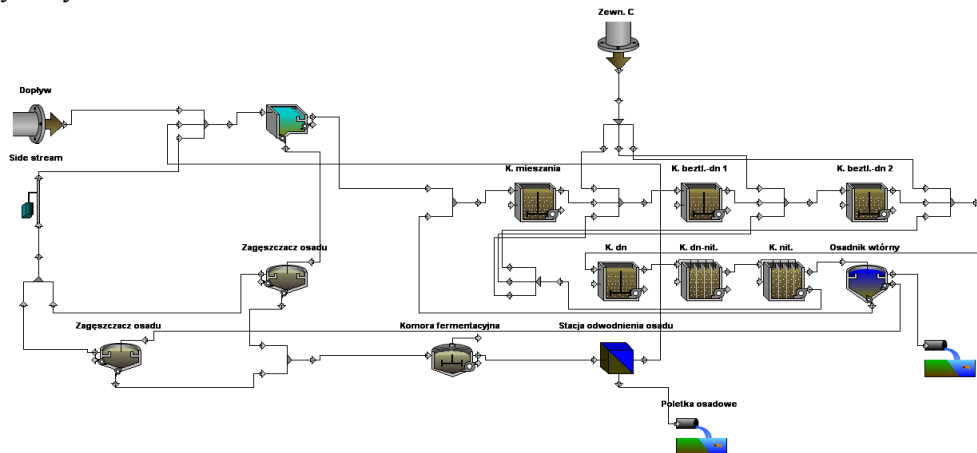
W celu zbliżenia modelu komputerowego do warunków jakie panują w układzie technologicznym należy określić parametry lokalne w poszczególnych obiektach tj. w komorach osadu czynnego, osadnikach wstępnych i wtórnych itp. za pomocą badań laboratoryjnych i pomiarowych. Ponadto, opracowanie modelu komputerowego wymaga przeprowadzenia szczegółowej analizy układu technologicznego oczyszczalni wraz z uwzględnieniem zmiennych charakterystycznych dla poszczególnych urządzeń tj. kubatury zbiorników, rozdziału przepływów, cykli pracy jak również natężenia przepływów. Prawidłowe zdefiniowanie tych parametrów ma duży wpływ na wyniki tarowania modelu. W celu poprawności przeprowadzanych symulacji model oczysz-

czalni ścieków wymaga odwzorowania istniejącego układu technologiczno-procesowego. Po pozytywnym przeprowadzeniu symulacji dynamicznej wykonany model pozwala na badanie odpowiedzi układu na zadawane zmienne wartości parametrów technologicznych i procesowych. Bardzo pomocne w projektowaniu oczyszczalni ścieków mogą być programy służące do symulacji procesów biologicznych opartych na modelu osadu czynnego.

### 3. MODEL OCZYSZCZALNI ŚCIEKÓW

Modelowana oczyszczalnia ścieków jest oczyszczalnią mechaniczno-biologiczną, przystosowaną do głębokiego usuwania związków biogenych. Obciążenie ładunkiem zanieczyszczeń oczyszczalni odpowiada ok. 200000 RLM, zaś średni przepływ dobowy wynosi ok. 20000 m<sup>3</sup>/d. Część biologiczna oczyszczalni obejmuje cztery radialne osadniki wtórne oraz trzy równoległe bioreaktory działające w tzw. zmodyfikowanym, trójfazowym procesie Bardenpho, uzupełnionym komorą predenitryfikacji (układ zbliżony do procesu Johannesburg (JHB)).

Model komputerowy oczyszczalni ścieków został opracowany w programie GPS-X wer. 6.4 kanadyjskiej firmy Hydromantis Solutions. Do modelowania procesów biochemicznych wykorzystano standardowy model ASM2d (Activated Sludge Model No. 2d), który został opracowany w 1999 r. przez grupę roboczą Międzynarodowego Stowarzyszenia Wodnego (IWA). Na rysunku 1 przedstawiono schemat technologiczny oczyszczalni ścieków.



Rys. 1. Model komputerowy oczyszczalni ścieków opracowany w programie GPS-X wer. 6.4 (Hydromantis Solutions, Kanada)



W modelu komputerowym uwzględniono pojedynczy reaktor biologiczny z osadnikiem wtórnym (jeden ciąg oczyszczania). Wymiary poszczególnych elementów części biologicznej są miarodajne dla oczyszczalni o wielkości ok. 200 000 RLM. Niezależnie od recyrkulacji zewnętrznej prowadzona jest recyrkulacja wewnętrzna z końca komory nityfikacji do komory denityfikacji, gdzie zredukowane są azotany do azotu gazowego. Recyrkulacja wewnętrzna (o stałym natężeniu) może być kierowana do trzech komór anoksycznych, przy czym strumień ścieków może być rozdzielany w dowolnych proporcjach. Osad recykulowany jest kierowany z dna osadnika wtórnego do komory beztlenowej. Założono, że recyrkulacja ta może przyjmować dowolne wielkości (odczytywane z pliku wejściowego). Przewidziano również możliwość wydzielenia odcieków z procesów przeróbki osadu, a także dozowania zewnętrznego źródła węgla w trzech punktach, tj. dopływach do poszczególnych komór anoksycznych.

Wybrany model osadu czynnego (ASM2d) został skalibrowany w warunkach dynamicznych dla typowych zmienności dobowych. Przeprowadzono szereg symulacji komputerowych na podstawie założonych danych. Kalibrację modelu rozpoczęto w oparciu o zestaw współczynników kinetycznych zastosowany dla wcześniej modelowanych oczyszczalni ścieków. Kalibrację modelu uznano za prawidłową z uwagi na zgodność mierzonych i prognozowanych stężeń  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ,  $\text{NO}_3^-\text{-N}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ .

#### 4. WYNIKI SYMULACJI DYNAMICZNEJ Z WYKORZYSTANIEM MODELU KOMPUTEROWEGO

Obok wysokiej wydajności procesu oczyszczania ścieków coraz większy nacisk kładzie się na koszty energii oraz dodatkowe koszty eksploatacji. Już teraz powszechnie znanych jest wiele sposobów obniżenia kosztów energii, które mogą być stosowane we wszystkich typach oczyszczalni ścieków. Znaczącymi kosztami eksploatacyjnymi są koszty energii elektrycznej, stosowanej między innymi do napowietrzania reaktorów biologicznych jak również dla systemu tłoczenia ścieków.

Na podstawie symulacji dynamicznej bazowanej na rzeczywistych warunkach występujących w oczyszczalni ścieków dokonano energetycznej optymalizacji systemu. W tym przypadku poddano analizie:

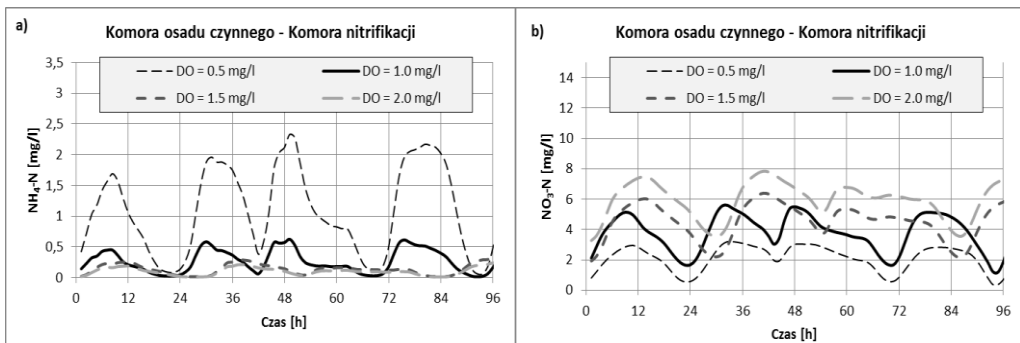
- sterowanie stężeniem tlenu rozpuszczonego w komorze nityfikacji
- zmiany natężenie recyrkulacji wewnętrznej z końca komory nityfikacji do komory denityfikacji

Przy optymalizacji energochłonności systemu głównie brano pod uwagę efektywność oczyszczania ścieków, tak aby zapewnić parametry jakości ścieków wg. Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014 r. (Rozporządzenie MŚ, 2014). Dla prezentowanej oczyszczalni, której przepustowość wynosi powyżej

100000 RLM, stężenie azotu ogólnego w ściekach oczyszczonych nie powinna przekraczać 10 mg/l, a stężenie fosforu ogólnego nie powinna przekraczać 1 mg/l. Najwyższe dopuszczalne wartości dla poszczególnych frakcji azotu powinny wynosić odpowiednio 10 mg/l dla azotu amonowego  $\text{NH}_4^+$ , 30 mg/l dla azotu azotanowego  $\text{NO}_3^-$  oraz 1 mg/l dla azotu azotynowego  $\text{NO}_2^-$ .

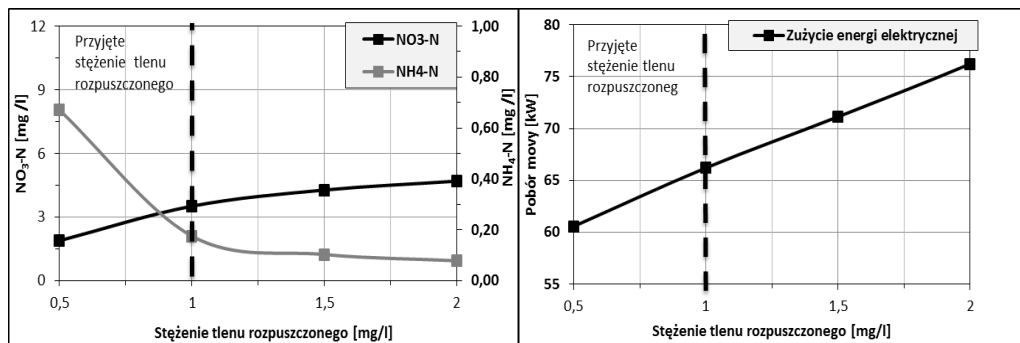
#### 4.1. STEROWANIE STĘŻENIEM TLENU ROZPUSZCZONEGO W KOMORZE NITRYFIKACJI ORAZ NATĘŻENIEM RECYRKULACJI WEWNĘTRZNEJ

Analizie poddano zmiany stężenia tlenu rozpuszczonego w komorze nityfikacyjnej odnosząc się do poboru mocy przez urządzenie służące do natleniania. Przy prowadzeniu symulacji komputerowej założono różne stężenia tlenu rozpuszczonego w komorach osadu czynnego od stężenia 0,5 do 2 mg/l. Zmiany stężenia azotu amonowego ( $\text{NH}_4^+-\text{N}$ ) i azotu azotanowego ( $\text{NO}_3^--\text{N}$ ) przedstawiono na rysunku 2 (a, b).



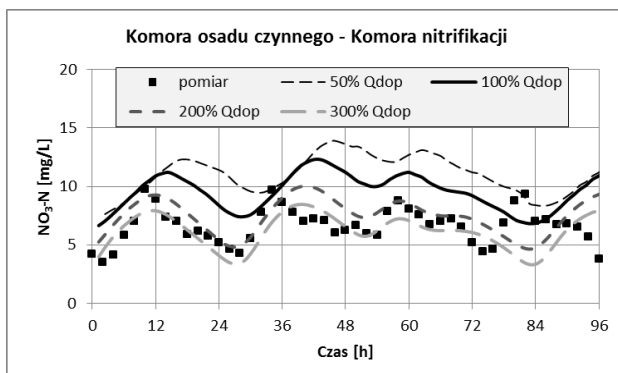
Rys. 2. Zmiany stężenia azotu amonowego (a) oraz azotu azotanowego (b) w komorze nityfikacyjnej przy różnych stężeniach tlenu rozpuszczonego

Na podstawie wyników modelowania dynamicznego stwierdzono, że zawartość tlenu rozpuszczonego w granicach 0,5 mg/l do 2 mg/l jest prawidłowy w odniesieniu do jakości odpływu ścieków. Niemniej jednak w godzinach największego dopływu ładunków zanieczyszczeń stężenie azotu amonowego znacznie się zwiększa. W celu wyznaczenia optymalnego stężenia tlenu rozpuszczonego względem energooszczędności systemu dokonano analizy, którą przedstawiono na rysunku 3. Pokazano tutaj zależność między wzrostem poboru mocy urządzenia do napowietrzania a zmianą stężenia azotu amonowego oraz azotu azotanowego w odpływie. Na podstawie analizy można stwierdzić, że najbardziej optymalne stężenie tlenu rozpuszczonego wynosi w granicach 1 mg/l przy wysokiej wydajności procesu. Zużycie energii całkowitej można zmniejszyć nawet do 14% przyjmując stężenie tlenu na poziomie 1 mg/l w odniesieniu do wartości 2 mg/l w komorze nityfikacyjnej.



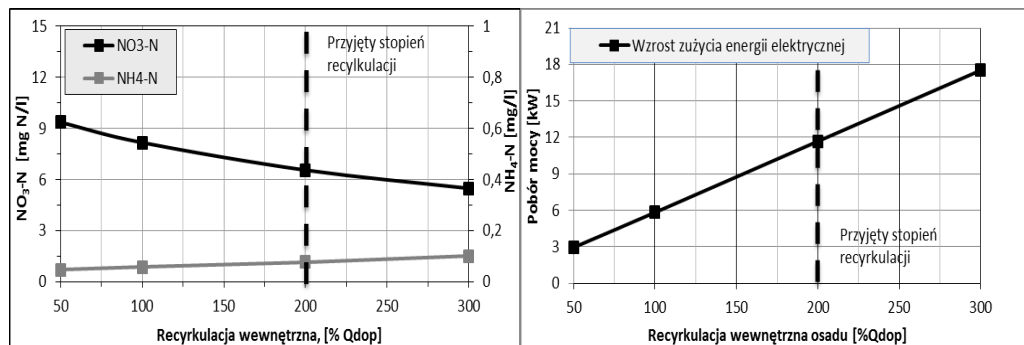
Rys. 3. Analiza wpływu stężenia tlenu rozpuszczonego na stężenie azotu amonowego oraz azotu azotanowego w odniesieniu do zużycia energii elektrycznej

Następnym krokiem optymalizacji kosztów oczyszczalni ścieków jest analiza wpływu zmiany natężenia recyrkulacji wewnętrznej z końca komory nitryfikacyjnej do komory denitryfikacyjnej. Podczas symulacji przyjęto stałe stężenie tlenu rozpuszczonego (1 mg/l). Symulacja prowadzona była przy różnych natężeniach recyrkulacji wewnętrznej od 50% do 300% dopływających ścieków. Wyniki z symulacji przedstawiono na rysunku 4.



Rys. 4. Zmiany natężenia recyrkulacji wewnętrznej z końca komory nitryfikacyjnej do komory denitryfikacyjnej przy stężeniu tlenu 1.0 mg/l oraz przy różnych natężeniach przepływu recyrkulacji wewnętrznej

Na podstawie wyników symulacji można zauważyć, że zmiany recyrkulacji znacząco wpływają na stężenie azotu azotanowego w odplywie. Obniżenie natężenia przepływu pogarsza wydajność procesu. Przy recyrkulacji 50% stężenie azotu azotanowego jest na pograniczu dopuszczalnej wartości azotu ogólnego (<10 mg/l). W celu wyznaczenia optymalnego natężenia przepływu względem energooszczędności dokonano analizy, którą przedstawiono na rysunku 5.



Rys. 5. Analiza zmiany natężenie recyrkulacji wewnętrznej na stężenie azotu azotanowego w odniesieniu do zużycia energii elektrycznej

Powszechnie przyjmowana recyrkulacja wewnętrzna na oczyszczalni ścieków wynosi ok. 300% dopływających ścieków. Zatem przyjmując recyrkulację wewnętrzną na poziomie 200% ścieków dopływających można zaoszczędzić nawet do 30% energii elektrycznej pogarszając stężenie azotu ogólnego o ok. 15% w odpływie. Niemniej jednak stężenie azotu ogólnego jest poniżej dopuszczalnego progu (<10 mg/l). Reasumując, porównując dokonane symulacje komputerowe z rzeczywistymi warunkami eksploatacyjnymi oczyszczalni ścieków można zmniejszyć koszty eksploatacyjne oczyszczalni nawet do ok. 20%. (dane wyliczone w programie GPS-X 6.4). Wyniki symulacji uzyskane z wykorzystaniem modelu komputerowego były zbliżone do wartości parametrów ścieków oczyszczonych, uzyskiwanych w warunkach eksploatacyjnych w oczyszczalniach ścieków. Nie przedstawiono stężenia fosforu ogólnego, gdyż wartość w odpływie w każdej symulacji nie przekraczała 1 mg/l.

## 5. PODSUMOWANIE

Głównym celem prowadzonych badań było pokazanie przykładów zastosowania modeli matematycznych służących do optymalizacji procesów oczyszczania ścieków. Na podstawie przeprowadzonych symulacji stwierdzono, że koszty eksploatacyjne oczyszczalni można zmniejszyć nawet do 20% poprzez zmianę stężenia tlenu rozpuszczonego w komorze nityfikacji jak również poprzez zmniejszenie recyrkulacji wewnętrznej z komory końcowej nityfikacji do komory denityfikacji bez znacznego pogorszenia jakości odpływających ścieków.

Modelowanie matematyczne oczyszczalni ścieków staje się nieodłącznym narzędziem w projektowaniu i obsłudze oczyszczalni ścieków, pozwala na symulację różnych rozwiązań technologicznych, aspektów środowiskowych oraz ekonomicznych.

Matematyczny model powinien być uważany jako kluczowy środek do optymalizacji strategii zarządzania ściekami.

#### LITERATURA

- [1] GUJER W., *Activated sludge modelling: past, present and future*, Water Science and Technology, 2006, Vol. 53, No. 3. 111–119.
- [2] HENZE M. i inni, *Oczyszczanie ścieków-procesy biologiczne i chemiczne*, Wydawnictwo Politechniki Świętokrzyskiej, Kielce 2000.
- [3] HENZE M., Grady C.P.L., JR., GUJER W., MARAIS G.V.R., MATSUO T., *Activated Sludge Model*, No. 1. IAWQ Scientific and Technical Report No. 1, IWA Publishing, London 1987.
- [4] HENZE M., GUJER W., MINO T., VAN LOOSDRECHT M., *Activated sludge models ASM1, ASM2, ASM2d and ASM3 IWA Task Group on Mathematical Modelling for Design and Operation of Biological Wastewater Treatment*, IWA Publishing London 2002.
- [5] ROZPORZĄDZENIA MINISTRA ŚRODOWISKA z dnia 18 listopada 2014 r. w sprawie warunków jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (Dz.U. 2014 poz. 1800).

#### MODELLING OF WASTEWATER TREATMENT PLANT AS A TOOL FOR OPTIMIZATION OF BIOLOGICAL PROCESSES

The article shows an example of application of the wastewater treatment plant model as a tool to optimize plant operation. For this purpose, the sample of wastewater treatment plant (WWTP) was modeled in a computer program which was submitted to dynamic simulation. The article describes the results of computer simulations for the three-phase Bardenpho process with pre-denitrification chamber. (System similar to JHB). The WWTP computer model was developed in the GPS-X 6.4 (Hydromantis, Canada). During the simulation it was observed the changes in the concentration of nitrogen and phosphorus in biological chambers and in the effluent from WWTP. In addition, it was also presented the optimization of the aeration system and effect of internal recirculation to the energy consumption as well. The simulations were performed with different concentrations of dissolved oxygen in the nitrification phase and at different internal recirculation flow rates from nitrification chamber to denitrification chamber. Dissolved oxygen concentrations ranged from 0.5 to 2 mg/l. Internal recirculation flow rates ranged from 50% to 300% Q incoming waste water.

Dariusz WŁÓKA, Małgorzata KACPRZAK, Agnieszka PLACEK\*

## **BADANIE KINETYKI PROCESU BIODEGRADACJI WYBRANYCH ZANIECZYSZCZEŃ ORGANICZNYCH W GLEBIE**

Celem niniejszej pracy było zbadanie kinetyki biodegradacji, wybranych zanieczyszczeń organicznych w środowisku glebowym. Podjęte prace badawcze przeprowadzone zostały w warunkach kontrolowanych, przy użyciu wielkogabarytowej komory fitotronowej. Polegały one na przygotowaniu 5 serii inkubatorów, do których wprowadzono glebę oraz mineralne i organiczne dodatki doglebowe. Pierwsza seria inkubatorów zawierała jedynie glebę (próba kontrolna), druga glebę z dodatkiem osadów ściekowych, trzecia glebę z kompostem, czwarta glebę z nawozem mineralnym (N 27,5%, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 1,5%, CaO 12%, MgO 4%, SiO<sub>2</sub> 55%), piąta natomiast glebę do której wprowadzono wapno do zastosowań rolniczych. Inkubatory poddane zostały 70-dniowej inkubacji w trakcie którego w cyklicznych odstępach czasowych prowadzony był monitoring emisji CO<sub>2</sub> do atmosfery. Po zakończeniu doświadczenia próbki gleby pochodzące z poszczególnych inkubatorów poddane zostały wtórnym analizom chromatograficznym. Uzyskane wyniki wykazały że nawozy organiczne takie jak osady ściekowe czy kompost są dobrym induktorem biodegradacji, jednakże ich działanie w niektórych okolicznościach może okazać się krótkotrwałe. Najwyższą efektywność w biodegradacji zanieczyszczeń organicznych w analizowanym układzie udało się osiągnąć poprzez zastosowane w charakterze dodatku doglebowego nawozu mineralnego AgroSorbex®.

### **1. WSTĘP**

#### **1.1. BIODEGRADACJA ZANIECZYSZCZEŃ ORGANICZNYCH W GLEBIE**

Biodegradacja (gr. *bios* - życie, łac. *degradatio* - obniżenie) jest naturalnym, biochemicznym procesem, prowadzącym do rozkładu złożonych związków organicznych do prostych substancji mineralnych. W warunkach środowiskowych zachodzi

---

\* Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii Środowiska i Biotechnologii, Instytut Inżynierii Środowiska, ul. Brzeźnicka 60a, 42-200 Częstochowa, dariusz.wloka@gmail.com.

z udziałem drobnoustrojów i odgrywa ważną rolę w przebiegu większości łańcuchów troficznych. Produktami końcowymi biodegradacji są proste związki mineralne: dwutlenek węgla ( $\text{CO}_2$ ) oraz woda ( $\text{H}_2\text{O}$ ) [6, 7, 20].

Efektywność procesu biodegradacji zależy od wielu czynników do których zaliczyć można: rodzaj rozkładanej substancji, skład jakościowy mikroflory glebowej, dostępność tlenu, wody i substancji odżywczych, temperatura oraz pH środowiska. Czynniki te bezpośrednio związane są ze specyficznymi wymaganiami przeżyciowymi organizmów biorących czynny udział w biodegradacji [8]. Za warunki korzystne uważa się wilgotne, bogate w materię organiczną i substancje biogenne środowiska glebowe o stosunkowo luźnej strukturze, pozwalającej na swobodną dystrybucję gazów, w tym tlenu. Do takich środowisk zaliczane są gleby organiczne, ściółki leśne i podłoża torfowe [1–3]. Niestety w wielu przypadkach, głównie na skutek zjawisk antropogenicznych, środowiska glebowe jedynie w niewielkim stopniu spełniają wymagania niezbędne do prawidłowego wzrostu i rozwoju endogennej mikroflory. Gleby o silnym skażeniu lub wysokim stopniu degradacji często charakteryzują się zbitą strukturą, są ubogie w substancje odżywcze i posiadają zaburzoną równowagę między podstawowymi pierwiastkami (C:N:P). Czynniki te sprawiają, iż kinetyka procesów biologicznych w takich glebach jest znacząco ograniczona, co z kolei negatywnie wpływa na zjawiska samooczyszczenia środowiska [11, 12, 14].

W celu zwiększenia efektywności procesów opartych na biodegradacji w glebach zdegradowanych i zdewastowanych, najczęściej stosuje się zabiegi agrotechniczne takie jak: spulchnianie gruntu, nawadnianie, napowietrzanie czy nawożenie [3, 13]. Technologie wykorzystujące te działania nazywane są remediacją i w zależności od użytej metody prowadzą do poprawy fizycznych i chemicznych parametrów gleby lub przyczyniają się do zwiększenia liczebności mikroorganizmów w danym środowisku [1, 2, 20]. Z punktu widzenia usuwania zanieczyszczeń organicznych najkorzystniejszym zabiegiem jest nawożenie. Procedura ta przyczynia się do zwiększenia materii organicznej w glebie (aplikacja nawozów organicznych), zwiększa ładunek związków biogennych i poprawia zdolność do wymiany kationów (aplikacja nawozów mineralnych) lub prowadzi do stabilizacji odczynu środowiska (wapnowanie). W charakterze nawozów organicznych podczas remediacji najczęściej wykorzystywane są osady ściekowe lub kompost. Materiały te charakteryzują się dużą zawartością materii organicznej, są bogate w węgiel, azot i fosfor oraz w wielu przypadkach zawierają w swym składzie różnorodny zestaw mikroorganizmów o potencjalnie użytkowym charakterze [11, 12, 17, 18]. Obecność dużej liczby gatunków bakterii, grzybów czy pierwotniaków ma istotne znaczenie ponieważ liczne prace udowodniły iż do efektywnego prowadzenia rozkładu zanieczyszczeń takich jak WWA czy niektórych pestycydów niezbędny jest nie jeden ale cały kompleks organizmów żywych [8, 15, 16, 18]. Złożone biocenozy bakteryjno-grzybowe poprzez wzajemne oddziaływania zdolne są do prowadzenia wieloetapowych procesów, których zahamowanie lub całkowite zatrzymanie następujące w wyniku braku jednego z niezbędnych organizmów,

w pewnych okolicznościach może okazać się niekorzystne. Przykładem takiej sytuacji jest między innymi, uwalnianie do środowiska produktów niepełnej biodegradacji herbicydu 2,4 D, którego pośrednim metabolitem jest wysoce toksyczny 2,4-dichlorofenol [10, 17, 20].

Analizując opisane powyżej fakty stwierdzić należy, iż efektywne prowadzenie monitoringu procesu biodegradacji zanieczyszczeń organicznych ma duże znaczenie, zarówno z punktu widzenia bezpieczeństwa człowieka jak również ochrony środowiska naturalnego. Na chwilę obecną w literaturze znaleźć można wiele metod pozwalających na badanie kinetyki procesu biodegradacji. Podzielić można je na techniki bezpośrednie i pośrednie. Bezpośrednie polegają na cyklicznych pomiarach stężeń rozkładanych związków przy użyciu technik spektroskopowych lub chromatograficznych. Są one jednak drogie i czasochłonne. Techniki pośrednie natomiast opierają się na pomiarach stężeń produktów biodegradacji np. badaniu emisji CO<sub>2</sub>. Procedura ta prowadzona może być przy użyciu izolowanych komór wyposażonych w detektory elektroniczne, lub poprzez zastosowanie sensorów chemicznych, wypełnionych wodorotlenkiem sodu. Metody te wykazują mniejszą specyficzność w stosunku do indywidualnych zanieczyszczeń ale są znacznie tańsze i prostsze w stosowaniu [9, 17, 19].

Celem opisywanej pracy było zbadanie kinetyki procesu biodegradacji WWA oraz wybranych herbicydów w glebach nawożonych organicznymi i nieorganicznymi dodatkami nawozowymi.

## 2. METODYKA BADAŃ

Opisywany eksperyment prowadzony był w warunkach kontrolowanych *ex-situ*, z wykorzystaniem wielkogabarytowej komory fitotronowej. Zakres prowadzonych prac obejmował 4 etapy. Etap 1 polegał na wykonaniu wstępnych badań fizycznych i chemicznych parametrów gleby, osadów ściekowych i kompostu. W ramach tego etapu wykonana została również ilościowa i jakościowa analiza zawartości 16 WWA oraz herbicydów z grupy syntetycznych auksyn w badanych materiałach. Etap 2 dotyczył założenia stanowiska badawczego, pozwalającego na prowadzenie badań kinetyki procesu biodegradacji WWA oraz wybranych herbicydów w środowisku glebowym. Stanowisko składało się z 5 serii inkubatorów, do których wprowadzono glebę i dodatki doglebowe. Wykaz zastosowanych kombinacji materiałów przedstawiony został w tabeli 1. Etap 3 skupiał się na prowadzeniu 3-miesięcznej inkubacji w warunkach kontrolowanych oraz egzekucji cyklicznych pomiarów emisji CO<sub>2</sub> z izolowanych komór glebowych. Zastosowane warunki dotyczyły kontroli temperatury i wilgotności ( $T_{\text{dzień}} = 21^{\circ}\text{C}$ ;  $T_{\text{noc}} = 18^{\circ}\text{C}$ , wilgotność powietrza = 75–80%). Etap 4 polegał z kolei na wykonaniu badań końcowych obejmujących wtórne analizy chromatograficzne.



Tabela 1. Wykaz kombinacji, zastosowanych w eksperymencie materiałów

Lp.	Symbol próbki	Opis
1	G	Gleba - Próba kontrolna
2	G + O	Gleba + osady ściekowe
3	G + K	Gleba + kompost
4	G + NM	Gleba + nawóz mineralny
5	G + C	Gleba + wapno rolnicze

## 2.1. MATERIAŁY

Podczas realizacji eksperymentu wykorzystana została gleba, osady ściekowe, kompost, nawóz mineralny oraz wapno przeznaczone na cele rolnicze. Materiał glebowy pochodził z terenów wykorzystywanych rolniczo – nieużytki rolne, na których aktywnie prowadzona jest kontrola wzrostu chwastów. Obszar ten zlokalizowany jest w Województwie Śląskim w regionie Częstochowy. Do celów badawczych, z losowo wybranych lokacji, pobierana została wierzchnia warstwa pokrywy glebowej, nie głębsza niż 15cm. Procedura ta wykonywana była kilkakrotnie, w różnych miejscach, do momentu uzyskania odpowiedniej ilości materiału glebowego. Pobrany materiał sklasyfikowany został jako piasek gliniasty.

Zastosowane osady ściekowe pochodziły z przykładowej, mechaniczno-biologicznej oczyszczalni ścieków (przemysł spożywczy), znajdującej się na terenie Województwa Śląskiego. Użyta dawka odpowiadała maksymalnej dawce rekultywacyjnej (45 Mg/ha powierzchni), przeznaczonej na cele nie rolne. Wyniosła ona 84 g/kg gleby co stanowiło 15–17% m/m materiału znajdującego się w inkubatorze. W charakterze kompostu wykorzystany został materiał wyprodukowany w procesie ciągłego termokompostowania odpadów zielonych i osadów ściekowych. Dawka tego dodatku wyznaczona została również w oparciu o maksymalną dawkę rekultywacyjną i wyniosła ona 54 g/kg materiału glebowego, co w odniesieniu do inkubatora wyniosło 13–15 % m/m materiału ogółem. Jako nawóz mineralny użyty został prototypowy preparat AgroSorbex<sup>®</sup>, zawierający w składzie następujące składniki: N<sub>ogólny</sub> 28,5%, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 1,5%, MgO 4%, SiO<sub>2</sub> 66%. Nawóz ten miał formę granulatu o uziarnieniu 3–5 mm. Dawka tego nawozu wyznaczona została na podstawie rekomendacji określonych w karcie charakterystyki produktu. Wyniosła ona 12 g/kg materiału glebowego. Ostatnim dodatkiem doglebowym było wapno rolnicze w postaci tlenku wapnia CaO. Dawka wprowadzana do poszczególnych inkubatorów wyniosła 5g/kg gleby.

## 2.2. TECHNIKI ANALITYCZNE

Badania fizycznych i chemicznych parametrów gleby uwzględniały następujące analizy: oznaczanie absolutnie suchej masy metodą suszarkowo-wagową; oznaczanie

zawartości materii organicznej metodą suchego spalania; oznaczenie pH w H<sub>2</sub>O i KCl metodą potencjometryczną (PN-ISO 10390:1997); oznaczenie kwasowości hydrolytycznej zmodyfikowaną metodą Kappena; oznaczenie sumy kationów zasadowych (S), metodą Kappena; oznaczenie całkowitej zawartości węgla po suchym spalaniu, metodą wykorzystującą analizator węgla i azotu Multi N/C H1300 Analytikjena (PN-ISO 10694:2002); oznaczenie zawartości azotu ogólnego metodą Kjeldahla z wykorzystaniem destylarki z parą wodną model K-355 BüchiLabortechnik AG oraz mineralizatora Buchi K-435 (PN-ISO 11261:2002); oznaczenie całkowitej zawartości fosforu (PN-ISO 11263:2002) [5].

Cykliczny pomiar emisji CO<sub>2</sub> z gleby prowadzony był w odstępach 14 dniowych, przez 70 dni inkubacji. Pomiaru wykonano w specjalnie do tego celu przygotowanych komorach, wyposażonych w izolowane atmosfery. Detekcja wyników prowadzona była za pomocą sensora chemicznego, wypełnionego 0,1 M roztworem NaOH. Emitowany w czasie pomiaru CO<sub>2</sub> wchodził w reakcję chemiczną z wodorotlenkiem sodu, co prowadziło do powstania węglanu sodu Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Ilość emitowanego CO<sub>2</sub> oznaczana była przy zastosowaniu metody Wardera, polegającej na podwójnym miareczkowaniu, pobranych z sensora próbek, 0,1 M roztworem kwasu solnego wobec dwóch wskaźników, kolejno: fenoloftaleiny i oranżu metylowego [9, 19].

Oznaczenia zawartości WWA oraz wybranych herbicydów (2,4 D, Dicamba) w próbkach gleby i próbkach dodatków nawozowych przeprowadzone zostały z wykorzystaniem technik wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC). W tym celu użyte zostało urządzenie Thermo Scientific "SpectraSYSTEM". Zastosowany układ składał się z pompy P5000, autosamplera AS3500 oraz detektorów UV-Vis UV2000 i fluorescencyjnego FLD FL3000. Przygotowanie próbek do właściwej części analizy oparte zostało na technice ekstrakcji metodą ciało stałe-ciecz. Procedura ta wspomagana była oddziaływaniem pola ultradźwiękowego. Rozpuszczalnikiem użytym w opisywanej procedurze był acetonitryl (30 ml ACN na 10 g s.m. badanego materiału). Uzyskane ekstrakty po odwirowaniu i oczyszczeniu na filtrach membranowych (NY 0,45 μm) poddane zostały zagęszczeniu metodą SPE (Solid Phase Extraction) przy użyciu komory próżniowej oraz kolumniek wypełnionych złożem krzemionkowym z modyfikowanymi grupami funkcyjnymi C-18 (grupy oktadecylowe) – Chromabond C18 150mg/6ml).

Rozdział oznaczanych substancji, w przypadku analizy WWA wykonany został w układzie faz odwróconych na kolumnie Restek Pinnacle® II PAH 150 mm wypełnionej modyfikowaną formą żelu krzemionkowego C18. W przypadku analizy herbicydów wykorzystana została kolumna Restek Ultra Aqueous C18. Elucja prowadzona była techniką gradientową z wykorzystaniem trzech rozpuszczalników: wodnego roztworu H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> – 0,5%, metanolu i acetonitrylu. Detekcja danych z kolei przeprowadzona została za pomocą podwójnego systemu detekcji UV-FLD (długość fali przy detekcji UV wyniosła odpowiednio: 256 nm – analiza WWA; 225 nm analiza herbicydów). Jako wzorzec zewnętrzny wykorzystana została mieszanina WWA

(RESTEK 610 PAHs calibration mix A), składająca się z następujących związków: naftalen, acenaftylen, acenaften, fluoren, fenantren, antracen, fluorantren, piren, benzo(a)antracen, chmyzen, benzo(b)fluorantren, benzo(k)fluorantren, benzo(a)piren, dibenzo(a,h)antracen, benzo(g,h,i)perylene i indeno(1,2,3-c,d)piren. W przypadku herbicydów wzorcem były czyste próbki analizowanych preparatów 2,4 D i Dicamba. W tabeli 2 przedstawiony został pełen wykaz oznaczanych substancji wraz z oznaczeniami skrótowymi oraz ilością pierścieni obecnych w cząsteczkach indywidualnych związków [1, 12, 17].

Tabela 2. Wykaz oznaczanych substancji wraz z podstawowymi współczynnikami

Związek	Ilość pierścieni aromatycznych	Rozdzielczość detektora [ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ]	Odchylenie średnie [%]	Procentowy odzysk [%]
Naftalen	2	3,21	$\pm 3,93$	91
Acenaftylen	3	3,11	$\pm 5,75$	82
Acenaften	3	3,18	$\pm 12,08$	74
Fluoren	3	3,41	$\pm 9,40$	98
Fenantren	3	1,62	$\pm 1,06$	86
Antracen	3	3,41	$\pm 24,23$	62
Fluorantren	4	1,24	$\pm 2,61$	74
Piren	4	1,81	$\pm 4,35$	89
Benzo(a)antracen	4	1,32	$\pm 4,84$	91
Chryzen	4	1,14	$\pm 2,74$	64
Benzo(b)fluorantren	5	1,12	$\pm 4,23$	64
Benzo(k)fluorantren	5	1,08	$\pm 3,91$	88
Benzo(a)piren	5	1,49	$\pm 2,44$	97
Dibenzo(a,h)antracen	5	1,52	$\pm 4,52$	88
Benzo(g,h,i)perylene	6	1,88	$\pm 8,14$	55
Indeno(1,2,3-c,d)piren	6	1,14	$\pm 4,96$	66
2,4 D	1	10,14	$\pm 2,89$	87
Dicamba	1	10,21	$\pm 9,01$	91

### 3. WYNIKI I DYSKUSJA

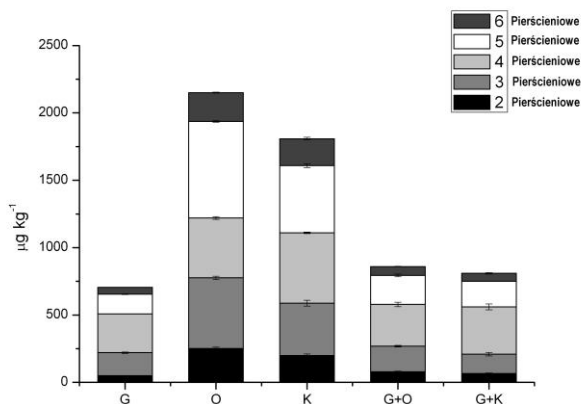
#### 3.1. WSTĘPNA CHARAKTERYSTYKA MATERIAŁÓW

Wyniki analiz, przeprowadzonych w ramach 1 etapu doświadczenia podzielone zostały na 2 sekcje. Sekcja pierwsza zawiera dane dotyczące podstawowych fizycznych i chemicznych parametrów gleb oraz materiałów nawozowych. Dane te przedstawione zostały w tabeli 3.

Tabela 3. Fizyczne i chemiczne parametry gleby (G), osadów ściekowych (O) i kompostu (K)

Parametr	G	O	K
Sucha masa [%]	89,1	44,8	54,1
Zawartość materii organicznej [%]	5,2	95,4	91,5
pH (H <sub>2</sub> O)	6,71	6,24	6,91
pH (KCL)	6,51	6,12	6,81
Kwasowość hydrolityczna [cmol(+)/kg]	0,9	-	-
Suma kationów zasadowych (S) [cmol(+)/kg]	16,1	-	-
C [g/kg s.m.]	24,11	421,28	382,34
N [g/kg s.m.]	4,21	21,18	38,41
P [g/kg s.m.]	0,64	4,81	5,22

Na podstawie uzyskanych wyników zauważyć można iż użyta gleba była materiałem mineralnym o stosunkowo niskiej zawartości materii organicznej. Charakteryzowała się ona lekko kwaśnym odczynem i wykazywała niedobór azotu i fosforu. Użyte nawozy organiczne (osady ściekowe i kompost) zawierały z kolei duży ładunek materii organicznej. Były umiarkowanie wilgotne oraz zawierały dużą ilość podstawowych pierwiastków (C,N,P).



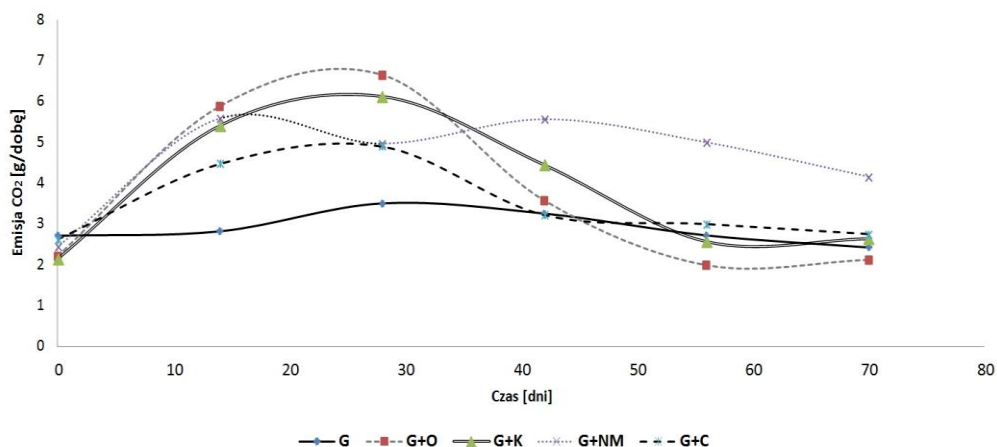
Rys. 1. Wyniki ilościowej analizy zawartości WWA w użytych materiałach, dane sprzed procesu

Wstępna analiza profilu skażenia wykorzystanych materiałów wykazała, że badana gleba, zgodnie z klasyfikacją przedstawioną przez Kabata-Pandias A. i in., była umiarkowanie zanieczyszczona ( $600 \mu\text{g kg}^{-1}\text{s.m.} < \sum 16 \text{ WWA} < 1000 \mu\text{g kg}^{-1}\text{s.m.}$ ). Zarówno kompost jak i osady ściekowe charakteryzowały się natomiast podobnym poziomem zanieczyszczenia ( $\sum 16 \text{ WWA} > 1750 \mu\text{g kg}^{-1}\text{s.m.}$ ). Wprowadzenie nawozów organicznych do gleby spowodowało wzrost stężenia zanieczyszczeń z grupy WWA [4].

Sekcja 2 dotyczy analizy profilu skażenia, wykorzystanych w eksperymencie, materiałów i surowców. Dane te pochodzą z oznaczeń chromatograficznych przeprowadzonych przed rozpoczęciem inkubacji. W odniesieniu do herbicydów, w próbkach gleby znajdował się ładunek wynoszący: 2,4D = 124,14  $\mu\text{g kg}^{-1}$  s.m.; Dicamba = 14,88  $\mu\text{g kg}^{-1}$  s.m. W próbkach osadów ściekowych i kompostu związki te nie występowały. Wyniki analiz, dotyczące zanieczyszczeń z grupy WWA przedstawione zostały na rysunku. Stężenia indywidualnych związków pogrupowane zostały na 5 grup, uwzględniających liczbę pierścieni aromatycznych obecnych w cząsteczkach badanych związków.

### 3.2. CYKLICZY POMIAR EMISJI CO<sub>2</sub>

Wyniki uzyskiwane z cyklicznych pomiarów emisji CO<sub>2</sub> z gleby przedstawione zostały na rysunku 2. Wykres zawiera informacje odnoszące się do 6 pomiarów, wykonanych cyklicznie w trakcie trwania inkubacji.



Rys. 2. Wyniki cyklicznych analiz emisji CO<sub>2</sub> z próbek gleby

Analizując wyniki przedstawione na powyższym wykresie zauważyć można, że wprowadzanie nawozów organicznych w postaci osadów ściekowych i kompostu do gleby (G+O i G+K), spowodowało najwyższy wzrost dobowej emisji CO<sub>2</sub> w pierwszych 28 dniach procesu. Po tym terminie emisja w tych próbkach spadła do poziomu zbliżonego do wartości reprezentowanych przez próbę kontrolną. Zjawisko to spowodowane zostało wprowadzeniem do środowiska glebowego dużej dawki materii organicznej wraz z dużym ładunkiem mikroorganizmów, co w efekcie doprowadziło do czasowego wzrostu aktywności mikrobiologicznej. Ustanie wzmożonej aktywności drobnoustrojów, po upływie miesiąca mogło zostać spowodowane przejściem wpro-

wadzonych koloni bakterii i grzybów z etapu logarytmicznego wzrostu do okresu stabilnego rozwoju. Tego rodzaju zjawiska następują zazwyczaj w konsekwencji częściowego wyczerpania łatwo dostępnych substancji odżywczych lub w wyniku zmian warunków środowiskowych na nieco mniej korzystne np. na skutek spadku wilgotności podłoża [8, 11, 20].

Nieco mniejszy wzrost emisji CO<sub>2</sub> zaobserwowany został w próbce poddawanej wapnowaniu (G+C). W tym przypadku wzrost aktywności drobnoustrojów mógł wynikać z następującej pod wpływem zastosowanej procedury, poprawy jakości gruntu, przejawiającej się stabilizacją pH i zwiększoną wentylacją gruntu [3, 8].

Ostatni analizowany przypadek dotyczył próbek do których wprowadzono nawóz mineralny. W tym przypadku zaobserwowano mniejszy wzrost emisji CO<sub>2</sub> w pierwszym etapie procesu niż w próbkach do których wprowadzono kompost czy osady ściekowe, jednakże w przeciwieństwie do pozostałych analizowanych próbek, emisja po wzroście, utrzymała się na wysokim poziomie przez cały okres trwania inkubacji. Zwiększenie aktywności mikrobiologicznej mogło być skutkiem wprowadzenia substancji biogennych w tym związków azotowych i fosforowych. Trwały, utrzymujący się efekt prawdopodobnie związany był z pozostałymi elementami składowymi aplikowanego nawozu. Materiały takie jak ditlenek krzemu mogą posiadać właściwości zwiększające przeżywalność endogennej mikroflory glebowej, a także przyczyniają się do zapewniania czasowej immobilizacji związków biogennych w glebie, co z punktu widzenia uzyskanych wyników mogło mieć kluczowe znaczenie [2, 8].

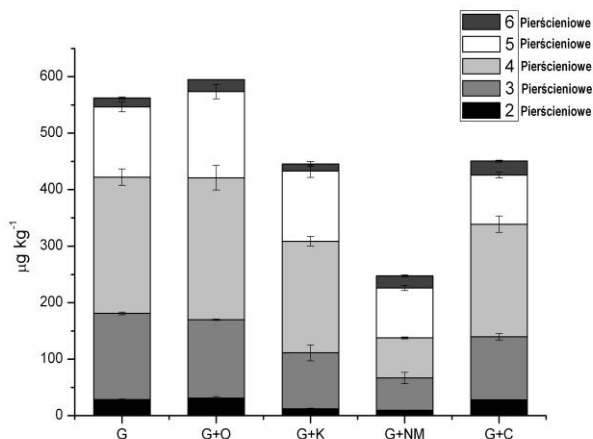
### 3.3. KOŃCOWE ANALIZY CHROMATOGRAFICZNE

Ostatnim przedstawionym zbiorem danych jest zestawienie stężeń analizowanych zanieczyszczeń w próbkach gleby pobieranych po zakończeniu inkubacji. W odniesieniu do herbicydów we wszystkich analizowanych próbkach, po upływie 70 dniowej inkubacji nie zauważono obecności 2,4D i Dicamby. Informacja ta potwierdza dane prezentowane przez producentów tych herbicydów, mówiące iż ulegają one całkowitej biodegradacji w ciągu 30–60 dni obecności w środowisku. Wyniki analiz dotyczących WWA przedstawione zostały natomiast na rysunku 3.

Wyniki zaprezentowane na powyższym wykresie wskazują, że najniższe stężenie  $\Sigma 16$  WWA zaobserwowane zostało w próbkach gleby pochodzących z inkubatora do którego wprowadzono nawóz mineralny (G+NM). Najwyższe stężenie natomiast obecne było w próbkach pochodzących z inkubatora wypełnionego glebą i osadami ściekowymi (G+O). W przypadku aplikacji tlenu wapnia oraz kompostu oznaczone stężenia były na podobnym poziomie.

Porównując uzyskane dane ze stężeniami  $\Sigma 16$  WWA w glebie przed rozpoczęciem procesu, stwierdzić można, że podczas 70 dniowej inkubacji, we wszystkich analizowanych próbkach nastąpił spadek stężenia oznaczanych zanieczyszczeń. Najwyższy spadek zaobserwowano w próbkach nawożonych nawozem mineralnym

– 65% redukcja stężenia. Nieco mniejszy spadek wystąpił w próbkach nawożonych kompostem – 44% redukcja stężenia. W próbkach nawożonych wapnem oraz osadami ściekowymi redukcja wyniosła odpowiednio 34% dla gleb wapnowanych i 30% dla gleb zawierających dodatek osadów. Najniższa redukcja stężenia, zaobserwowana została w próbie kontrolnej. Wyniosła ona 21%.



Rys. 3. Wyniki ilościowej analizy zawartości WWA w próbkach gleby, po zakończeniu inkubacji

Zestawiając uzyskane wyniki z wynikami emisji CO<sub>2</sub> zaobserwować można pozytywną zależność pomiędzy poziomem emisji tego gazu a spadkiem stężenia analizowanych zanieczyszczeń. Zależność ta szczególnie widoczna jest w przypadku gleby nawożonej nawozem mineralnym - utrzymująca się emisja i najwyższy spadek stężenia  $\Sigma$  WWA.

#### 4. WNIOSKI

Na podstawie zebranego zestawu informacji, wysunąć można następujące wnioski:

Techniki bioremediacyjne oparte na nawożeniu gleby, pozwalają na zwiększenie kinetyki procesu biodegradacji zanieczyszczeń organicznych i przyczyniają się do intensyfikacji zjawiska samooczyszczania środowiska.

Nawozy organiczne takie jak osady ściekowe i kompost są dobrym induktorem biodegradacji, jednakże ich działanie w niektórych okolicznościach może okazać się krótkotrwałe.

Najwyższą efektywność w biodegradacji zanieczyszczeń organicznych w analizowanym układzie udało się osiągnąć poprzez zastosowane w charakterze dodatku do glebowego nawozu mineralnego AgroSorbex<sup>®</sup>.

Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2013/09/N/ST10/02175.

Autorzy: Dariusz Włóka, Agnieszka Placek są stypendystami programu „DoktoRIS – program stypendialny na rzecz innowacyjnego Śląska”.



KAPITAŁ LUDZKI  
NAKŁADWA SIŁA I KREATYWNÓŚĆ

UNIA EUROPEJSKA  
EUROPEJSKI  
FUNDUSZ SPOŁECZNY



## LITERATURA

- [1] GAN S., LAU E., NG H. *Remediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)*, Journal of Hazardous Materials, 2009, Vol. 172, 532–549.
- [2] GREINERT A., *Ochrona i rekultywacja terenów zurbanizowanych*. Wydawnictwo Politechniki Zielonogórskiej 2000.
- [3] GROBELAK A., KACPRZAK M., FIAŁKOWSKI K. *Fitoremediacja - niedoceniony potencjał roślin w oczyszczaniu środowiska*, Journal of Ecology and Health, 2010, Vol. 14, No. 6, 276–280.
- [4] KABATA-PENDIAS A., PIOTRKOWSKA M., MOTOWICKA T., MALISZEWSKA-KORDYBACH B., FILIPIAK K., KRAKOWIAK A., PIETRUCH C., *Podstawy oceny chemicznej zanieczyszczenia gleb*, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa 1995.
- [5] KARCZEWSKA A., KABAŁA C. *Metodyka analiz laboratoryjnych gleb i roślin*, Wydawnictwo Uniwersytet Przyrodniczy, Wrocław 2008.
- [6] KIKOLSKI P., DŁUSKA-SMOLIK E., BOLIŃSKA A., *Metodyka oceny biodegradowalności polimerów opakowaniowych w badaniu ich przydatności do odzysku organicznego w wyniku kompostowania*. Polimery, 2005, Vol. 50, No. 3, 209.
- [7] KOŁOCZEK H., KASZYCKI P., *Biologiczne mechanizmy oczyszczania skażeń organicznych w glebie*, Oficyna Wydawnicza TEXT, Kraków 2005.
- [8] KOŁWZAN B., *Podstawy mikrobiologii w ochronie środowiska*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 2005.
- [9] MINCZEWSKI J., MARCZENKO Z., *Chemia analityczna. Analiza ilościowa, Tom 2*, PWN, Warszawa 1995.
- [10] MUÑOZ B., ALBORES A. *DNA Damage Caused by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Mechanisms and Markers*, Selected Topics in DNA Repair, Intech 2011.
- [11] OCIEPA A., PRUSZEK K., LACH J., OCIEPA E. *Wpływ długotrwałego nawożenia gleb obornikiem i osadem ściekowym na wzrost zawartości metali ciężkich w glebach*. Ecol. Chemical Engineering Journal, 2008, Vol. 15, No. 1, 103–109.
- [12] OLESZCZUK P. *Organic Pollutants in sewage sludge-amended soil part II. Fate of contaminants soils*. Ecological Chemistry and Engineering, 2007, Vol. 14, No. S2, 185–198.
- [13] SAYARA T., BORRÁS E., CAMINAL G., SARRÀ M., SÁNCHEZ A. *Bioremediation of PAHs-contaminated soil through composting: Influence of bioaugmentation and biostimulation on contaminant biodegradation*. International Biodeterioration and Biodegradation, 2011, Vol. 65, 859–865.
- [14] SEJAKOV Z., DERCOV K., TOTHOV L. *Biodegradation and ecotoxicity of soil contaminated by pentachlorophenol applying bioaugmentation and addition of sorbents*. World Journal of Microbiology and Biotechnology, 2009, Vol. 25, 243–252.



- [15] SIUTA J., *Biodegradacja ropopochodnych składników w glebach i w odpadach*, Instytut Ochrony Środowiska, 1993.
- [16] SMITHA M., FLOWERSA T., DUNCANA H., SAITOB H. *Study of PAH dissipation and phytoremediation in soils: Comparing freshly spiked with weathered soil from a former coking works*. Journal of Hazardous Materials, 2011, Vol. 192, 1219–1225.
- [17] SMOL M., WŁODARCZYK-MAKUŁA M. *The effectiveness in the removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from industrial wastewater by ultrafiltration technique*, Archives of Environmental Protection, 2012, Vol. 38, No. 4, 49–58.
- [18] STRINGFELLOW W., ALVAREZ-COHEN L. *Evaluating the relationship between the sorption of pahs to bacterial biomass and biodegradation*. Water Research, 1999, Vol. 33, 2535–2544.
- [19] Tołoczko W., Niewiadomski A., *Łatwy sposób oznaczania ilości CO<sub>2</sub> uwalnianego z gleby*, Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych, 2010, No. 42, 151–157.
- [20] WÓJCIK P., TOMASZEWSKA B., *Biotechnologia w remediacji zanieczyszczeń organicznych*. Biotechnologia, 2005, Vol. 4 No. 71, 158–173.

#### THE STUDY OF THE BIODEGRADATION KINETICS OF SELECTED ORGANIC POLLUTANTS IN SOIL

The aim of this study was to investigate the kinetics of biodegradation of selected organic pollutants in soil environment. Undertaken work was carried out under controlled conditions by using phytothrone chamber. The scope of research consist the preparation of the work stand, witch was build witch 5 series of incubators. To each incubator soil with various mixtures of organic and inorganic fertilizers were introduced. The first series of incubators were filled with soil (control samples). To the second, soil with the addition of sewage sludge was introduced. Soil with compost was in third series. The fourth series was filled with soil amd mineral fertilizer (N 27.5%, 1.5% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CaO 12%, 4% MgO, SiO<sub>2</sub> 55%). The last series of incubators were filled with soil and lime additive. After that all Incubators have been subjected to a 70-day incubation, during which the cyclic CO<sub>2</sub> emission levels were analyzed. After completion of the experiment, soil samples from each incubators have been subjected to secondary chromatographic analysis. The results showed that organic fertilizers such as sewage sludge and compost are a good inducer of biodegradation, but their action in certain circumstances, may prove to be short-timed. The highest efficiency in the biodegradation of organic pollutants in the analyzed systems was achieved through the mineral fertilizer - AgroSorbex® addition.

Mirela WOLF\*

## **WIRUSY W WODZIE - ZAGROŻENIA I METODY KONTROLI**

W wodach powierzchniowych czy infiltracyjnych, ujmowanych na cele wodociągowe, zauważa się obecność zarówno szkodliwych związków chemicznych jak i drobnoustrojów. Proces uzdatniania wody może w istotnym stopniu obniżyć ilość wirusów w wodzie, jednakże nie jest w stanie ich całkowicie usunąć z bardzo dużych objętości wody. Stąd istnieje potrzeba prowadzenia szerokich badań dotyczących wirusów i opracowania norm jakości wody, które uwzględniłyby to zagadnienie. Obecność wirusów w wodzie przeznaczonej do spożycia powoduje najczęściej infekcje związane z układem pokarmowym (biegunka, wymioty), ale może także wywołać zapalenie spojówek, wątroby czy nawet mózgu. Uzdatnianie powinno całkowicie pozbawić wodę wirusów chorobotwórczych z uwagi na znaczne zagrożenie dla konsumentów. Do wykrywania wirusów w wodzie wykorzystywane są techniki oparte na hodowli komórkowej, mikroskopii elektronowej i immunomikroskopii, hemaglutynacji biernej – test SPACE oraz testach molekularnych (PCR, Multiplex PCR, Real-time PCR).

### 1. WSTĘP

Wirusy to struktury, zawierające w swoim składzie jedynie takie składniki, które są niezbędne do zakażenia komórek gospodarza oraz do powielania materiału genetycznego- replikacji. Wirusy najczęściej są wprowadzane do środowiska przez człowieka w wyniku wycieku ścieków miejskich, szamb, ścieków rolniczych, a także podczas wprowadzania ścieków ze statków. Ponad 100 typów wirusów chorobotwórczych jest wydalane wraz z wydzielinami ludzi i zwierząt. Wirusy te, które najczęściej określa się jako wodorozcieńczalne wirusy jelitowe, przenoszone są najczęściej drogą fekalno-oralną. Replikują się w przewodzie pokarmowym gospodarza, który jest im do tego niezbędny. Po replikacji, dojelitowe wirusy są wydzielane do ścieków i na-

---

\* Politechnika Wroclawska, Wydział Inżynierii Środowiska, Zakład Biologii Sanitarnej i Ekotechniki, Wyb. Wyspiańskiego, 50-370 Wrocław, mirela.wolf@pwr.edu.pl.

stępnie mogą zostać rozprzestrzenione w środowisku wodnym, gdyż większość procesów oczyszczania ścieków nie jest w stanie ich całkowicie usunąć.

Wirusy, które są w największym stopniu przekazywane drogą wodną to: wirusy polio, *Coxsackie*, *enterowirusy*, *adenowirusy*, *reowirusy*, *rotawirusy*, *WZW typu A* oraz *kalciwirusy*. Wirusy jelitowe, odpowiedzialne za pojawienie się patogenów chorobotwórczych przenoszonych drogą wodną ze względu na swoją strukturę komórkowa są odporniejsze na procesy uzdatniania wody niż wody niż bakterie. Są one również odporne na szeroki zakres pH (od 3 do 10).

Możliwość określenia dominujących źródeł zanieczyszczenia kałowego środowiska wodnego ma coraz bardziej istotne znaczenie w zarządzaniu jakością wody. Jednak określenie źródła skażenia wirusowego nie jest możliwe bez żmudnych i rozległych testów. Obecność wirusów zarówno w wodach powierzchniowych, gruntowych i w wodzie do picia wymusza silną potrzebę prowadzenia szerokich badań dotyczących wirusów i opracowania norm jakości wody, które uwzględniłyby to zagadnienie. Bardzo ważne jest również doskonalenie techniki badawczej, a zwłaszcza zastosowanie nowych metod wykrywania wirusów opartych o badania molekularne. Należy również poszukiwać skutecznych metod eliminacji wirusów, zwłaszcza z wody przeznaczonej do spożycia.

Tradycyjne metody detekcji wirusów (hodowle komórkowe) są uciążliwe, pracochłonne i kosztowne i coraz częściej są one zastępowane metodami sprawniejszymi, czulszymi i doskonalszymi metodami biologii molekularnej. Celem artykułu była odpowiedź na pytanie czy wirusy przenoszone drogą wodną stanowią zagrożenie dla zdrowia i życia ludzi oraz czy istnieje konieczność włączenia do rutynowej kontroli jakości wody badań wirusologicznych.

## 2. MOŻLIWOŚĆ USUWANIA WIRUSÓW W PROCESIE UZDATNIANIA I DEZYNFEKЦИИ WODY

Ujmowanie wód powierzchniowych czy infiltracyjnych do celów wodociągowych wiąże się z obecnością w niej zarówno szkodliwych związków chemicznych jak i drobnoustrojów. Przed wprowadzeniem do sieci wodociągowej należy ją poddać procesowi uzdatniania. Podstawowym celem uzdatniania wody jest skuteczne eliminowanie zanieczyszczeń, patogenów, a także związków ulegających biodegradacji przed końcowym etapem jakim jest dezynfekcja, a także jej utrzymanie na odpowiednim poziomie podczas dystrybucji do odbiorcy (zabezpieczenie przed wtórnym zanieczyszczeniem) [1].

Zanieczyszczenie wody przeznaczonej do spożycia przez wirusy może być spowodowane przedostaniem się ich do wody wraz z wydzielinami ludzi zainfekowanych. Niezwykle liczne i ważne dla zdrowia są wirusy, które infekują przewód pokarmowy.

Najczęściej wirusy są przekazywane z otoczenia do wody wraz z fekaliami. Badania prowadzone w Niemczech w latach dziewięćdziesiątych wykazały, że dopuszczalne mikrobiologiczne wskaźniki wodne takie jak *E. coli* czy enterokoki nie wykluczają skażenia wirusowego, które nie jest określane normami. Typowe procesy uzdatniania, w tym chlorowanie, nie wykazują całkowitej eliminacji wirusów, mogą jedynie spowodować ich inaktywację. Dlatego istnieje możliwość, że zakaźne wirusy po oczyszczeniu ścieków pozostaną i będą stanowiły ewentualne źródło zanieczyszczenia wód. W konsekwencji tego wirusy jelitowe są obecne w zanieczyszczonej wodzie powierzchniowej i gruntowej, wykorzystywanej jako zasoby wody uzdatnianej do spożycia [2, 3].

Tabela 1. Skuteczność procesów oczyszczania wody w usuwaniu domieszek i zanieczyszczeń [5]

Zanieczyszczenie lub wskaźnik	Rodzaj i skuteczność procesów, %											
	napowietrzanie	Koaagulacja +sedymentacja + filtracja	zmiękczenie wapnem	wymiana jonowa		adsorpcja			procesy membranowe			dezynfekcja
				kationity	anionity	granulowany węgiel aktywny	pylisty węgiel aktywny	aktywny tlenek glinu	odwrócona osmoza	ultrafiltracja	elektrodializa	
Wirusy	0–20	60–100	60–100	0–20	0–20	0–20	0–20	0–20	90–100	60–90	60–100	60–100

Uzdatnianie wody może w istotnym stopniu obniżyć ilość wirusów w wodzie, jednakże proces ten nie jest w stanie ich całkowicie usunąć z bardzo dużych objętości wody. Badania nad eliminacją wirusów z wody z wykorzystaniem środków dezynfekcyjnych zaczęto prowadzić już w latach sześćdziesiątych. Lowtsewicz próbował usunąć enterowirusy z wody wodociągowej przy użyciu chloru, promieni UV, a także promieni  $\alpha$ . Do procesu końcowego uzdatniania, jakim jest dezynfekcja, najczęściej jest stosowany chlor wolny lub dwutlenek chloru. Jednakże działanie chloru na wirusy jest ograniczone. Stosowane dawki chloru są w stanie wyeliminować z wody mikroorganizmy takie jak np. *E. coli*, natomiast nie są w stanie usunąć wirusów, mogą jedynie zmniejszyć ich ilość, gdyż wirusy są odporne na chlor. Ta zwiększona odporność powoduje, że aby zniszczyć całkowicie wirusy w wodzie, dawka chloru lub kwasu podchloraowego musiałaby być ponad 20 razy większa niż dawka zabijająca bakterie. Często stosowanym dezynfektantem- od końca lat 80-tych – jest dwutlenek chloru, który inaktywuje wirusy ECHO i *Coxsackie*, ale podczas jego stosowania powstają niebezpieczne dla ludzi chloryny i chlorany. W trakcie usuwania wirusów z wody najlepsze efekty uzyskuje się stosując ozon, ale nie spełnia on jednego z podstawo-

wych celów dezynfekcji jakim jest zapewnienie stabilności biologicznej w sieci wodociągowej, co wiąże się z koniecznością użycia dodatkowych dezynfektantów [4]. Skuteczność usuwania wirusów w procesie oczyszczania wody przedstawiono w tabeli nr 1.

### 3. ZAGROŻENIA DLA CZŁOWIEKA SPOWODOWANE OBECNOŚCIĄ WIRUSÓW W WODZIE

Woda spełnia istotną rolę w przenoszeniu wielu mikroorganizmów chorobotwórczych dla człowieka. Rola ta jest zależna od dostatecznie długiego czasu utrzymania się w wodzie wirulentnych czynników chorobotwórczych. Czas ich obecności w wodzie jest zależny od wielu aspektów. W przypadku wirusów należałoby wymienić tu przede wszystkim zmianę termicznych warunków, panujących w wodzie. Wszystkie mikroorganizmy chorobotwórcze to mezofile; ich optymalna temperatura wzrostu i rozwoju mieści się w granicach 30–40°C. Specyficzna budowa wirusów powoduje, że mogą zachowywać swoje właściwości infekcyjne w wodzie w temperaturze wyraźnie niższej. Istotnym czynnikiem jest również stopień zanieczyszczenia wody, a szczególnie obecność w niej związków chemicznych [13].

Tabela 2. Rodzaje wirusów występujących w wodzie [15]

Rodzina	Rodzaj	Typowy gatunek	Gospodarz
<i>Caliciviridae</i>	wirus powodujący wirusowe zapalenie wątroby typu E	<i>Hepatitis E virus</i>	kręgowce
	wirus Norwalk	<i>Norwalk virus</i>	kręgowce
	<i>Calcivirusy</i>	<i>HuCV</i>	kręgowce
<i>Picornaviridae</i>	<i>Enterovirus</i>	<i>Poliovirus</i>	kręgowce
	<i>Hepatovirus</i>	<i>Hepatitis virus A</i>	kręgowce
	<i>Parechovirus</i>	<i>Human echovirus</i>	kręgowce
	<i>Coxsackie A</i>	-	kręgowce
	<i>Coxsackie B</i>	-	kręgowce
<i>Astroviridae</i>	<i>Astrovirus</i>	<i>Human astrovirus</i>	kręgowce
<i>Reoviridae</i>	<i>Rotavirus</i>	<i>Simian rotavirus SA11</i>	kręgowce
<i>Adenoviridae</i>	<i>Aviadenovirus</i>	-	kręgowce

Wirusy są bardzo rozpowszechnione w przyrodzie. Mogą znajdować się zarówno w wodach stojących, płynących, gruntowych, jak również w powietrzu atmosferycznym czy glebie. Na ich żywotność w środowisku wpływa temperatura, nasłonecznienie-

nie, wilgotność, wartość pH, jak również pora roku [14]. Najczęściej spotykane wirusy wodne zestawiono w tabeli nr 2 [15].

Wirusy i bakterie chorobotwórcze dostają się do wód powierzchniowych wraz ze ściekami bytowo-gospodarczymi jak również wodami opadowymi. Nie mogą się one namnażać w wodzie; jedynie mogą przeżyć poza ustrojem chorego krótki okres czasu. Okres ten umożliwia rozprzestrzenianie się chorób infekcyjnych poprzez wodę. Aby nastąpiło zakażenie zdrowego człowieka wymagane jest wprowadzenie pewnej ilości wirusów, która określana jest minimalną dawką zakaźną [16].

Wiedza o cechach i schorzeniach wirusowych jest niezbędna każdemu, kto potrzebuje zrozumieć ryzyko zetknięcia się z nimi, zobaczyć zakres ich szkodliwości oraz działanie, jakie jest przedstawione w wytycznych WHO dotyczącej wody przeznaczonej do spożycia [7]. Przebieg procesu zakażenia organizmu przez wirusy to w głównym stopniu wypadkowa suma procesów namnażania (adsorpcji, wnikania, ekspresji genów, replikacji materiału genetycznego oraz powstawania potomnych cząstek wirusowych) wraz z przeciwdziałającymi im czynnikami odpornościowymi organizmu. Wynik takich działań obserwuje się przebiegiem procesu zakażenia, czasem trwania oraz ostrością objawów jakie mu towarzyszą. Infekcja wirusowa może mieć krótkotrwały przebieg, jak i może być procesem, który trwa całe życie (często zaczyna się jeszcze przed urodzeniem). Zakażenie często też przebiega w sposób bezobjawowy, dlatego jest bardzo ciężkie do zdiagnozowania [15].

Bardzo często choroby o bardzo podobnych objawach są powodowane przez wirusy, które należą do zupełnie różnych grup taksonomicznych. Podstawowe rodzaje wirusów występujących w wodzie zostały przedstawione w tabeli nr 3 wraz z wywoływanymi przez nie choroby.

Tabela 3. Choroby przenoszone przez wirusy drogą wodną [ 17–19, 24, 25]

Czynnik chorobotwórczy	Schorzenie	Objawy
Hepatitis A	zapalenie wątroby typ A	gorączka, złe samopoczucie, żółtaczka
Wirus typu Norwalk	zapalenia żołądkowo-jelitowe	biegunka, wymioty, bóle brzucha, gorączka
rotawirusy	zapalenia żołądkowo-jelitowe	biegunka, wymioty, odwodnienie organizmu, wysoka gorączka
ECHO	zapalenia żołądkowo-jelitowe	biegunka, zapalenie spojówek,
Coxackie	choroby serca i dróg oddechowych, choroby układu krążenia	zapalenie opon mózgowo-rdzeniowych, mięśnia sercowego i układu oddechowego
polio	Choroba Heinego-Medina	wysoka gorączka, wymioty, sztywność karku i pleców, porażenie mięśni rąk i nóg
astrowirusy	zapalenie żołądka i jelit	zazwyczaj samowyleczalne choroby żołądkowo-jelitowe
adenowirusy	zapalenie żołądka	zapalenie spojówek i gardła, gorączka, nieżyt gardła

#### 4. WYBRANE METODY WYKRYWANIA I OZNACZANIA WIRUSÓW W WODZIE

Badania rutynowe wody oraz ścieków na obecność wirusów jelitowych nie są prowadzone. Jednakże w wyjątkowych okolicznościach takich jak ogniska chorób czy specjalistyczne badania naukowe może być rozsądne i uzasadnione przeprowadzenie testów na obecność wirusów. Bardzo często niektóre z tych metod związane są z dużą ilością specjalistycznego sprzętu do przetwarzania próbek i oznaczenia wirusa, a jego identyfikacja zwykle związana jest z hodowlą komórkową. Wykrywanie wirusów w wodzie, odbywające się poprzez odzysk zakaźnego wirusa ma zazwyczaj trzy główne kroki:

- zebranie reprezentatywnej próbki,
- koncentrację wirusów w próbce oraz ich identyfikację,
- oszacowanie ilości koncentratu.

Podczas wykrywania wirusów w środowisku wodnym można napotkać szereg problemów, do których należą przede wszystkim małe rozmiary wirusa (ich średnica mieści się w przedziale od 20 do 100nm), niskie stężenie i zmienność wirusów obecnych w wodzie, a także ich zmienność genetyczna, obecność różnych innych rozpuszczonych jednostek w wodzie, które kolidują z procedurami wykrywania wirusów, oraz ograniczenia związane z szacowaniem i identyfikacją wirusa [3].

Wykrywanie wirusów w wodach opiera się zazwyczaj na zateżnieniu próbek, a następnie hodowanie w odpowiednich komórkach gospodarza, prowadzenie technik immunologicznych czy stosowanie mikroskopii elektronowej. Niestety metody te są bardzo czasochłonne, niedokładne, kosztowne i zachodzi w nich konieczność obecności wykwalifikowanego personelu, dlatego częściej wykorzystywane są techniki oparte na hodowlach komórkowych, do których można zaliczyć przede wszystkim identyfikację bez wszczepienia do wrażliwych systemów, mikroskopię elektronową i immunomikroskopię, hemaglutynację bierną – test SPACE oraz testy molekularne (PCR, Multiplex PCR, Real-time PCR) [6, 23].

Podczas oznaczanie wirusów w drodze testów łyśinkowych używana jest najczęściej jednowarstwowa hodowla komórkowa, która jest zaszczipiana badanym materiałem z wirusem i oczekuje na jego adsorpcję. Zawiesina wirusa w odpowiednim rozcieńczeniu powoduje powstanie okrągłych, przejaśnionych pól w warstwie komórek, czyli łyśinki, a także powoduje zmiany morfologiczne, które można zaobserwować pod mikroskopem świetlnym – efekt taki uzyskuje się zalewając warstwę komórkową agarom z barwnikiem przyżyciowym. łyśinki mogą zostać policzone w celu ustalenia ilości zakaźnych wirusów w zawiesinie wyjściowej. Wadą tej metody jest selektywność, gdyż większości wirusów nie potrafimy hodować (np. wirusy z rodziny *Caliciviridae*) oraz brak możliwości wykrycia wirionu, który został pozbawiony otoczki przez przeciwciała. Jest to metoda, którą warto stosować, gdyż pozwala ona

na wykrycie wirusów, których obecności w badanym miejscu się nie spodziewano lub takich, które nie były dotychczas poznane [6, 20].

Klasyczne techniki identyfikacji, polegające na hodowlach komórkowych, nie są jedyne. Równoległe z nimi, prowadzone są metody, bazujące na reakcjach immunologicznych: immunomikroskopii, mikroskopii elektronowej i hemaglutynacji biernej.

#### 4.1. MIKROSKOPIA ELEKTRONOWA I IMMUNOMIKROSKOPIA

Metody mikroskopii elektronowej i immunomikroskopii bazują na wprowadzeniu próbki do analizy w kontakcie z surowicą, zawierającą przeciwciała skierowane przeciw danemu typowi wirusa. Obecność wirusa można stwierdzić przez pojawienie się kompleksu wirus-przeciwciała. Takie połączenie można obserwować przy pomocy mikroskopu elektronowego. Mikroskop elektronowy może być używany jako osobna metoda identyfikująca wirusy w wodzie. Ograniczeniem tej metody jest możliwość wykrywania tylko wirusów, które mają charakterystyczną budowę np. rotawirusów [8].

#### 4.2. TEST SPACE

Test SPACE (hemaglutynacja bierna) oparty jest na segregacji stałej sprzężonych erytrocytów i jest prowadzony w dwóch etapach. W pierwszej fazie immunologicznej, przeciwciała skierowane jest przeciwko studzienkom mikropłytki. Próbki, które mają być dalej analizowane są kierowane do inkubatora. W tej fazie wirus, który jest obecny w próbce łączy się z przeciwciałem, w efekcie czego powstaje kompleks antygen-przeciwciała. Po usunięciu pozostałości próbki z każdej studzienki płytki, wirusy zostaną jako kompleksy przymocowane do przeciwciał. W drugim etapie – zwanym także fazą ujawnienia – erytrocyty połączone z przeciwciałami są identyczne z tymi, które są dołączone do studzienek. Przeciwciała łączą się z wirusami, tworząc nowe kompleksy antygeny-przeciwciała, które są uwidocznione przyczepnością erytrocytów do ścianek studzienki. Metoda ta została wykorzystana po raz pierwszy w 1979 roku przez Brandburne'a i może być stosowana do wykrycia rotawirusów w studniach [8].

#### 4.3. METODA IMMUNOLOGICZNO-ENZYMATYCZNA

W metodzie immunologiczno-enzymatycznej wykorzystywane jest znakowanie i obecność enzymu wskazującego reakcję. Jest to jeden z najczęściej stosowanych testów do badań naukowych i diagnostycznych. Nowoczesne podejścia, najczęściej stosowane, są w większości miniaturyzacją tej metody. Polega ona na wykorzystaniu dwóch przeciwciał, z których jedno jest przyłączone do podłoża (jego zadaniem jest



wychwycenie antygeny z próbki), natomiast drugie jest dodane (jego funkcją jest przyłączenie się do immobilizowanego na powierzchni-przez pierwsze przeciwciało-antygeny i wygenerowanie sygnału). Do tego celu można użyć przeciwciał z innych gatunków zwierząt lub stosując cząstki znakowane przy użyciu biotyny. Podczas wykrywania mierzy się aktywność enzymatyczną w poszczególnych dołkach 96-cio dołkowej płytki. Metoda ta jest tania, stosunkowo prosta w wykonaniu oraz dzięki możliwości automatyzacji nadaje się do badań posiewowych stosowanych na większą skalę [9].

#### 4.4. PCR

PCR- technika oparta o amplifikację DNA. Reakcja łańcuchowa polimerazy, to obecnie jedna z najczęściej wykorzystywanych metod podczas identyfikacji drobnoustrojów wodnych oraz wirusów. W metodzie tej wykorzystywany jest enzym polimeraza, który może utworzyć wiele kopii docelowego DNA. Genom wirusa jest wykrywany przy pomocy krótkich odcinków syntetycznej nici, czyli tzw. starterów oligonukleotydowych, które mogą być selektywne w stosunku do wirusów. Metoda ta znajduje swoje zastosowanie głównie przy niewielkich ilościach wirusa w małych objętościach wody, a do jej zalet można zaliczyć zmniejszenie czasu i kosztów przetwarzania. Charakteryzuje się ona także większą czułością niż tradycyjne metody, opierające się na zakażeniu żywych komórek. Metoda PCR jest głównie stosowana w środowisku do wykrywania wirusów jelitowych z wód. Przy zastosowaniu tej metody, podczas jednej reakcji, można wykryć kilka różnych wirusów, poprzez zastosowanie różnych par starterów. Podczas wykrywania wirusów bezpośrednio z wody stosuje się najpierw ekstrakcję, a następnie amplifikację z wody. Przy pomocy metody PCR wykrywa się głównie takie wirusy jak: wirus zapalenia wątroby typu A, polio, kalciwirusy (wirus *Norwalk*), enterowirusy, adenowirusy, astrowirusy i rotawirusy. Ponadto, używając metody PCR można wykryć astrowirusy ze znacznie większą czułością niż podczas stosowania mikroskopii elektronowej, a także identyfikować różne serotypy rotawirusów- niezwykle ważna informacja z punktu widzenia badań epidemiologicznych przy infekcjach wirusowych [10, 21, 22].

#### 4.5. MULTIPLEX PCR

W testach Multiplex PCR stosuje się kilku zestawów starterów, co umożliwi amplifikację kilku matryc w czasie jednej reakcji PCR. Takie rozwiązanie prowadzi do oszczędności czasu i znacznego zmniejszenia kosztów, gdyż podczas pojedynczego testu PCR może być wykryte kilka typów wirusów. Opracowanie tego testu nie jest proste, gdyż wymagana jest optymalizacja warunków prowadzonej reakcji oraz

mieszaniny PCR. Metoda ta może służyć do wykrywania enterowirusów, rotawirusów czy wirusów zapalenia wątroby [11, 22].

#### 4.6. REAL-TIME PCR

Metoda Real-time PCR -zapewnia dane ilościowe na obecność genomów wirusów jelitowych, poprzez wykorzystanie barwnika fluorescencyjnego, takiego jak SYBR Green- które łączy się ze wzmocnieniem cDNA lub fluorochromem ( cząsteczki zdolnej do fluorescencji) oznaczonych sond. Wykorzystane metody znakowania oznaczają się zróżnicowanym poziomem fluorescencji podczas połączenia z danym fragmentem DNA, co powoduje, że fluorescencja jest tym silniejsza im więcej powstanie kopii. Procedura jest mniej pracochłonna, gdyż nie jest wymagany etap potwierdzenia. Cała analiza może być wykonana w układzie zamkniętym, co może zmniejszyć zdolność zanieczyszczania. Zamknięte testy Real-time PCR wykazały skuteczność wykrywania porównywalną, a czasem nawet większą niż konwencjonalne PCR, jednakże zasadniczym ograniczeniem tej metody jest bardzo drogi sprzęt [12].

### 5. PODSUMOWANIE

Wirusy to niebezpieczne patogeny jelitowe, przedostające się bezpośrednio lub pośrednio do wody wraz z wydaliniami zakażonych ludzi i mogą wywoływać wiele schorzeń. Infekcje jakie powodują są najczęściej związane z układem pokarmowym- biegunka, wymioty- ale mogą także wywołać zapalenie spojówek, wątroby czy nawet mózgu. Ze względu na ryzyko związane z ich obecnością w wodzie; powinno się całkowicie pozbawić wodę wirusów chorobotwórczych. Deficyt wód dobrej jakości w Polsce, wymusza ujmowanie zanieczyszczonych wód powierzchniowych, co wiąże się z trudnością w ich uzdatnianiu. Przed badaniami na obecność wirusów kluczową rolę odgrywa zateżnienie próbek wody. Ze względu na rozmiary wirusów oraz ich ilość w wodzie ta czynność jest konieczna i pozwala uzyskać lepsze wyniki.

Identyfikacja wirusów w wodzie wyróżnia techniki oparte na hodowli komórkowej (oznaczanie wirusów w drodze testów lysinkowych) oraz mikroskopię elektronową, immunomikroskopię, test SPACE, metodę immunologiczno-enzymatyczną, a także metody molekularne jak np. PCR.

Techniki identyfikacji bez wszczepienia do wrażliwych systemów bazują w głównym stopniu na reakcjach immunologicznych, w których dochodzi do wytworzenia kompleksu: wirus-przeciwciało. Alternatywą dla tych metod stały się testy molekularne, które wykazują się większą czułością niż hodowle komórkowe, a podczas jednej reakcji, poprzez zastosowanie różnych par starterów, można wykryć kilka różnych wirusów. Identyfikacja wirusów w wodzie przeznaczonej do spożycia jest prowadzo-

na fragmentarycznie głównie ze względu na przekonanie, że końcowy etap uzdatniania – dezynfekcja – niszczy wszystkie wirusy obecne w wodzie, a także z uwagi na wysokie koszty badań związanych z ich detekcją. Jednakże z uwagi na zagrożenia chorobowe jakie wywołują (ostre infekcje układu pokarmowego), konieczna jest ich identyfikacja, a także stały monitoring poprzez wprowadzenie określenia ich obecności jako badania koniecznego przed skierowaniem wody do sieci wodociągowej.

## 6. WNIOSKI

Dane literaturowe pozwoliły ocenić zagrożenia wywołane przedostaniem się wirusów do sieci wodociągowej w wyniku uzdatniania wody w niedostatecznym stopniu.

1. Deficyt wód dobrej jakości w Polsce sprawia, że bardzo często na cele wodociągowe ujmowane są zanieczyszczone wody powierzchniowe.
2. Wirusy wodne powodują głównie choroby układu pokarmowego, a także infekcje dróg oddechowych, zapalenie spojówek, wątroby i chorób, które mają wysoki wskaźnik śmiertelności.
3. Ciąg technologiczny uzdatniania wody zmniejsza ilość wirusów, jednakże bardzo często nie uzyskuje się ich całkowitej eliminacji, gdyż absorbują one na pozostałych zanieczyszczeniach stałych.
4. Najczęściej stosowanym dezynfektantem jest chlor wolny lub dwutlenek chloru, jednakże ich działanie na wirusy jest ograniczone, a ich całkowita likwidacja możliwa wyłącznie przy zwiększonych dawkach dezynfektantów, które nie są bezpieczne dla odbiorcy.
5. Zateżenie próbek wody z wirusami pozwala na zastosowanie metod ich wykrycia, a także na uzyskanie materiału do badań i diagnostyki chorób, które są przez nie wywołane.
6. Testy molekularne wykazują większą czułość niż hodowle komórkowe, a podczas jednej reakcji, można wykryć kilka różnych wirusów nawet z różnych rodzin, jednakże metody te są drogie.
7. Ocena jakości sanitarnej wody opiera się wyłącznie na wskaźnikach takich jak oznaczenie *E. coli*, enterokoków i *E. coli* typu kałowego oraz całkowitej ocenie jakości mikrobiologicznej wody, jednak bakteryjne wskaźniki nie zawsze odzwierciedlają ryzyko chorobotwórcze wynikające z obecności wirusów, dlatego konieczne są badania na ich obecność w wodzie.

*Praca współfinansowana w ramach badań statutowych S40-029.*

## LITERATURA

- [1] PREVOST M., ROMPRE A., COALLIER J.,SERVAIS P., LAURENT P.,CLEMENT B., LAFRANCE P., *Suspended bacterial biomass and activity in full-scale drinking water*, Water Research, 1998, Vol. 32, 1393–1406.
- [2] DONGDEM J.T. , SOYIRI I., OCLOO A., *Public health significance of viral contamination of, African Journal of Microbiology Research*, 2009, Vol. 3, No. 12, 856–861.
- [3] Association, America Public Health, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater: Detection of Enteric Viruses in Water and Wastewater*, 21st Edition APHA, 2005, 969–975.
- [4] KOCWA-HALUCH R., *Wirusologia w inżynierii środowiska*, Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki, Kraków 2002.
- [5] KOWAL A., ŚWIDERSKA-BRÓŻ M., *Oczyszczanie wody. Podstawy teoretyczne i technologiczne, procesy i urządzenia*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2007, 85–110.
- [6] COLLIER L., OXFORD J., *Wirusologia, podręcznik dla studentów medycyny, stomatologii i mikrobiologii*, Wydawnictwo Lekarskie PZWL , 47–47.
- [7] KOCWA-HALUCH R., *Wirusy i ich występowanie w wodach i ściekach*, Politechnika Świętokrzyska w Kielcach, Kielce 2001.
- [8] BLOCK J.C., SCHWARTZBROD L., *Viruses in Water Systems Detection and Identification: Concentration Method*, New York , VCH Publishers, 1989, 33–48.
- [9] SAVILLE R., CONSTANTINE N., CLEGHORN F., BARTHOLOMEW, EDWARDS J., GOMEZ P., LATTNER W., *Fourth-generation enzyme-linked immunosorbent assay for the simultaneous detection of human immunodeficiency virus antigen and antibody*, Vol. 39, 2518.
- [10] NASSUTH A., POLLARI E., HELMECZY K., STEWART S., KOFALVI S., *Improved RNA extraction and onetube RT-PCR assay for simultaneous detection of control plant RNA plus several viruses in plant extract*, J. Virol. Methods, Vol. 37.
- [11] FONG T.,LIPP E., *Enteric Viruses of Humans and Animals in Aquatic Environments: Health Risks, Detection, and Potential Water Quality Assessment Tools*, Microbiology and Molecular Biology Reviews, Vol. 69, 357–371.
- [12] M. McPHERSON M., MOLLER S., *PCR second edition*. Teylor& Francis, 209–216.
- [13] BIŁOZA, NAWROCKI ( red.), *Uzdatnianie wody, Procesy chemiczne i biologiczne*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Poznań 2000.
- [14] JABŁOŃSKI L. (red), *Wirusologia kliniczna*, PZWL, Warszawa 1972.
- [15] PIEKAROWICZ A., *Podstawy wirusologii molekularnej*, Wydawnictwo Naukowe PWN,Warszawa 2004.
- [16] PAWLACZEK-SZPILKOWA M., *Jakość zdrowotna wody przeznaczonej do spożycia*, Tom 50, 11–15, Wrocław 1993.
- [17] KAŃTOCH M., *Wirusologia lekarska*, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Łódź 1998, 477–491.
- [18] MURRAY P.R., KEN S. R., Pfaller M A., *Mikrobiologia medyczna*, MOSBY, 577–634.
- [19] KOWAL A., *Pasożyty-zagrożenia publicznego zaopatrzenia w wodę*, Ochrona środowiska, 1995, Wrocławska Oficyna Wydawnicza, Vol. 57, No. 2.
- [20] REPORT OF A WHO Scientific Group, Human viruses in water, wastewater and soil, Series 639, Geneva 1979.
- [21] HRYNISZYN A., SKONIECZNA M., WISZNIOWSKI J., *Methods for Detection of Viruses In Water and Wastewater*, 2013, Vol. 3, 442–449.
- [22] Li W., Wang X., Yuan, Zheng J. L., Jin M., Song N., et al., *Detection of Enteroviruses and Hepatitis a Virus in Water by Consensus Primer Multiplex, RTPCR*, Word Journal of Gastroenterology, 2002, Vol. 8, No. 4, 699–702.

- [23] STRAUB T., J. PEPPER L., GERBA C.P., *Comparison of PCR and Cell Culture for Detection of Enteroviruses in Sludge of Their Transport*, Applied and Environmental Microbiology, 1995, Vol. 61, No. 5, 2066–2068.
- [24] GUYADER F.S.LE, OLIVIER J., LE SAUX J.C., GARRY P., *Human enteric viruses and environmental waters*, ELSEVIER, Revue Francophone des Laboratoires, Vol. 2014, No. 459, 41–49.
- [25] ESTERS M.K., DESSELBERGER U., *Rotaviruses: cause of vaccine-preventable disease ye many fundamental questions remain to be explored*, ELSEVIER, Vol. 2012, 369–372.

#### VIRUSES IN WATER – THE RISKS AND THE CONTROL METHODS

In surface and infiltration water, which is taken to drink, harmful chemical compound and microorganisms could be observed. Water treatment process can significantly reduce the amount of viruses, but cannot not remove them completely from very large volumes of water, therefore there is a need for extensive research on the virus and the development of water quality standards which would take into account of this issue. The presence of viruses in drinking water causes the most common infections associated with GI (diarrhea, vomiting), but can also cause conjunctivitis, hepatitis or even inflammation of the brain. Water treatment should be completely deprived of water pathogenic viruses due to the significant risk to consumers. Nowadays, viruses in water are detected by techniques based on cell culture and electron microscopy immunomicroscopy, passive hemagglutination – SPACE test and molecular tests (PCR, multiplex PCR, real-time PCR).

Elżbieta WOŁEJKO, Urszula WYDRO, Tadeusz ŁOBODA\*

## ZMIANY LICZEBNOŚCI WYBRANYCH MIKROORGANIZMÓW W STREFIE RYZOSFEROWEJ TRAW PO APLIKACJI OSADU ŚCIEKOWEGO

Celem pracy było przedstawienie zmian liczebności wybranych mikroorganizmów w strefie ryzosferowej traw po aplikacji osadu ściekowego. Badania przeprowadzono na 4 powierzchniach doświadczalnych zlokalizowanych na pasach zieleni wzdłuż głównych ciągów komunikacyjnych w Białymstoku. Czynnikiem w doświadczeniu były 2 dawki osadu ściekowego 7,5 i 15 kg/m<sup>2</sup> ś.m., obiektu bez osadu (kontrola) oraz 2 mieszanki traw gazonowych: Eko i Roadside. Badania mikrobiologiczne strefy ryzosferowej wykazały sezonowe wahania ogólnej liczby bakterii, liczby bakterii Gram ujemnych oraz liczebności bakterii *Pseudomonas fluorescens*. Głównymi czynnikami, powodującymi zmiany liczebności analizowanych bakterii w strefie ryzosferowej były zastosowane dawki osadów ściekowych.

### 1. WSTĘP

Rozwój cywilizacji w głównej mierze transportu jest zagrożeniem, które sprawia, że gleby na terenach miejskich wymagają stałej ochrony i zabiegów rekultywacyjnych ze względu na postępującą ich chemiczną degradację, która prowadzi do trwałego i postępującego pogarszania ich właściwości [7]. Grunty na terenach miejskich tworzone są zwykle z odpadów budowlanych, co powoduje, że ich struktura jest zbita, mają niską zawartość próchnicy oraz pojemność wodną, są słabo przepuszczalne dla wody, a także wykazują się słabą aktywnością biologiczną [8].

Wobec narastającego deficytu materii organicznej w glebach zachodzi konieczność poszukiwania innych źródeł materii organicznej i składników biogennych [5], które nadawałyby się do nawożenia terenów miejskich. Interesującym wydaje się aspekt wykorzystania

---

\* Politechnika Białostocka, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska,  
u.wydro@doktoranci.pb.edu.pl, e.wolejko@pb.edu.pl.

osadów ściekowych w uprawach wieloletnich na glebach wymagających rekultywacji, gdzie stopniowo uwalniające się składniki pokarmowe gwarantują vegetację roślin na satysfakcjonującym poziomie [12]. Osady ściekowe posiadają zróżnicowane właściwości, które zależą od ilości i jakości ścieków oraz wielkości ładunku zanieczyszczeń dopływających do oczyszczalni. Istotny wpływ na jakość osadów mają również rodzaj sieci kanalizacyjnej, zastosowane parametry technologiczne, wiek osadu oraz sposób w jaki przerabia się osady np. stabilizacja, higienizacja [17].

Wprowadzane do gleby związki organiczne i mineralne wraz z osadami ściekowymi mają istotny wpływ na liczebność mikroorganizmów oraz ulegają przemianom przy udziale enzymów [19]. Według Rozporządzenia [18], osady ściekowe mogą być stosowane w rolnictwie i do rekultywacji gruntów na cele rolne, jeżeli nie wyizolowano bakterii z rodzaju *Salmonella* w 100 g osadów przeznaczonych do badań, natomiast liczba żywych jaj pasożytów jelitowych *Ascaris sp.*, *Trichuris sp.*, *Toxocara sp.* w 1 kg s.m.o. wynosi 0. W przypadku stosowania osadów na pozostałe cele – wskaźnik ATT (suma inwazyjnych jaj *Ascaris*, *Toxocara* i *Trichocephalus* w 1 kg s.m. osadu) nie powinien przekraczać 300.

Strefa przykorzeniowa należy do obszaru o najintensywniejszej aktywności biologicznej, charakteryzującej się bogatą florą bakteryjną i grzybową oraz ma ona duży wpływ na pobieranie przez korzenie substancji pokarmowych [11]. Aktywność drobnoustrojów odgrywa bardzo ważną rolę w życiu roślin, te natomiast w widoczny sposób wpływają na rozwój drobnoustrojów glebowych. Rośliny kształtują więc mikroflorę glebową i wpływają na przemiany mikrobiologiczne, nieustannie zachodzące w tym środowisku [20]. Jak wskazuje Głazewska-Maniewska i in. [4], drobnoustroje rozwijają się w ścisłej współzależności z roślinami od momentu kiełkowania nasion aż do czasu osiągnięcia przez roślinę pełnej dojrzałości, a ta współzależność może być obojętna dla roślin bądź też wywierać korzystny lub szkodliwy wpływ na ich wzrost. Bień [1] oraz Krzywy i Iżewska [14] w swoich badaniach zwracają również uwagę, iż wśród drobnoustrojów glebowych występują zarówno mikroorganizmy patogenne, groźne dla człowieka jak i saprofityczne, obojętne z sanitarnego punktu widzenia ale odgrywającą ważną rolę w rozkładzie substancji zanieczyszczających środowisko.

Celem pracy było przedstawienie zmian liczebności wybranych mikroorganizmów w strefie ryzosferowej traw po aplikacji osadu ściekowego.

## 2. MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

### 2.1. ZAŁOŻENIE DOŚWIADCZENIA

Badania przeprowadzono w 2012 r. na 4 powierzchniach doświadczalnych zlokalizowanych na pasach zieleni wzdłuż głównych ciągów komunikacyjnych w Białym-

stoku. Każdy punktów badawczych o powierzchni 90 m<sup>2</sup> podzielono na 3 bloki, stanowiące kolejne powtórzenia. Finalnie, całą powierzchnię podzielono na 18 obiektów, każde o powierzchni 5 m<sup>2</sup> (2×2,5 m). Czynnikiem w doświadczeniu były 2 dawki osadu ściekowego: 7,5 i 15 kg/m<sup>2</sup> ś.m. (tj. ok 14,5 i 29 t/ha suchej masy) oraz obiekty bez osadu (kontrola) jak również 2 mieszanki traw gazonowych: Eko która zawierała 30% *Lolium perenne* cv. Niga, 15% *Poa pratensis* cv. Amason, 22,6% *Festuca rubra* cv. Adio i 32,4% *Festuca rubra* cv. Nimba. i Roadside w skład której wchodziło 32% *Lolium perenne* cv. Barmedia, 5% *Poa pratensis* cv. Baron, 52% *Festuca rubra* cv. Barustic, 5% *Festuca rubra commutata* cv. Bardiva (BE) i 6% *Festuca rubra commutata* cv. Bardiva (NL).

Ustabilizowany osad ściekowy z Miejskiej Oczyszczalni Ścieków w Sokółce i glebę poddano badaniom, zgodnie z wymogami zamieszczonymi w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 13 lipca 2010 roku w sprawie komunalnych osadów ściekowych [18]. Właściwości osadu zamieszczono w tabeli 1.

Tabela 1. Właściwości osadu ściekowego użytego w doświadczeniu

Parametry	Właściwości osadu ściekowego
pH	6,7
Sucha masa (%)	19,3
Substancja organiczna (% s. m.)	58,4
P ogólny (% s. m.)	2,73
N ogólny (% s. m.)	3,99
N amonowy (% s. m.)	0,14
Ca (% s. m.)	5,51
Mg (% s. m.)	0,66
Pb(mg/kg s. m.)	23,5
Cd (mg/kg s. m.)	<0,50
Cr (mg/kg s. m.)	58,0
Cu (mg/kg s. m.)	194
Ni (mg/kg s. m.)	22,0
Zn (mg/kg s. m.)	1459
Hg (mg/kg s. m.)	1,044

## 2.2. OZNACZENIA MIKROBIOLOGICZNE

Badania mikrobiologiczne przeprowadzono trzykrotnie w maju, lipcu i październiku 2012 roku. z każdego poletka do badań pobrano korzenie wraz z przylegającą do nich glebą. Następnie przygotowano 5 gramowe naważki, które przeniesiono do 45 cm<sup>3</sup> jałowego roztworu soli fizjologicznej (0,85% NaCl) w kolbach Erlenmajera, wytrząsano przez 30 minut na wytrząsarce. Następnie tak otrzymaną zawiesinę gleby rozcieńczono w roztworze fizjologicznym NaCl w stosunku 1:10–1:1000 000. Zawiesinę glebową otrzymanych rozcieńczeń nanoszono ilości 0,1 ml.



Analizę mikrobiologiczną wykonano w 3 powtórzeniach i każdorazowo określano: ogólną liczbę bakterii (na 10% podłożu Tryptic Soy Agar), liczbę bakterii *gram* ujemnych (na 10% podłożu Tryptic Soy Agar z dodatkiem 1% fioletu krystalicznego) oraz liczbę bakterii fluorescencyjnych z rodzaju *Pseudomonas* na podłożu King B [13] (obecność w podłożu siarczanu magnezu sprzyja wytwarzaniu charakterystycznej pigmentacji przez bakterie z rodzaju *Pseudomonas*). Bakterie były inkubowane przez 3 dni w temperaturze 28 °C. Wyniki podano w jednostkach tworzących kolonie – jtk, w przeliczeniu na 1 g suchej masy gleby.

Liczbę bakterii fluorescencyjnych *Pseudomonas* odczytano w świetle UV na transluminatorze, gdzie policzono kolonie wykazujące fluorescencję.

### 2.3. ANALIZA STATYSTYCZNA

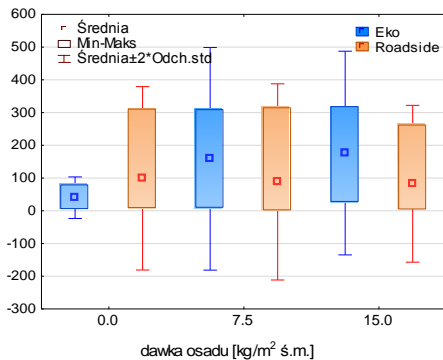
Wykonano statystykę podstawową uzyskanych wyników, stosując pakiet *Statistica* 10.0. Wykonano analizę wariancji ANOVA pomiędzy czynnikami doświadczenia, a liczbą mikroorganizmów w strefie ryzosferowej. Różnice istotne obliczono testem Tukeya przy poziomie istotności  $p < 0,05$ .

## 3. WYNIKI I DYSKUSJA

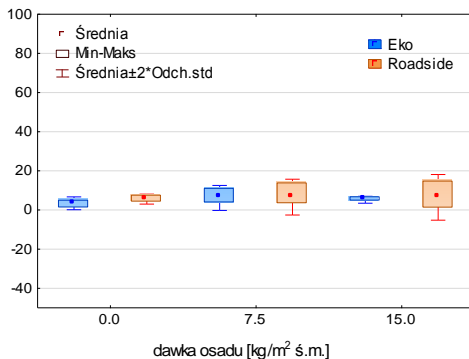
Z uwagi na dużą zawartość substancji organicznych, azotu, fosforu wapnia, magnezu oraz mikroelementów w osadach ściekowych, racjonalnym wydaje się wykorzystanie tego bioodpadu do przywrócenia tych składników do środowiska, szczególnie w sytuacji kiedy coraz częściej obserwuje się deficyt substancji organicznej w glebie [2, 21]. Jak wskazują Joniec i Furczak [10] dodanie osadu ściekowego do gleby powoduje wzmożenie aktywności mikrobiologicznej gleby i intensywny rozwój ryzosfery. Ponadto, liczebność drobnoustrojów w glebie będzie zależała od wielu czynników tj. pH gleby, stosunków wodno-powietrznych, zawartości materii organicznej, jak również od temperatury otoczenia. Z kolei Gondek [6] wskazuje, iż dostępność składników pokarmowych z osadów ściekowych jest funkcją panujących w okresie wegetacji warunków klimatycznych, dawki zastosowanego osadu ściekowego oraz wartości stosunku C:N.

Ogólna liczba bakterii [jtk·10<sup>7</sup>/g s.m.]

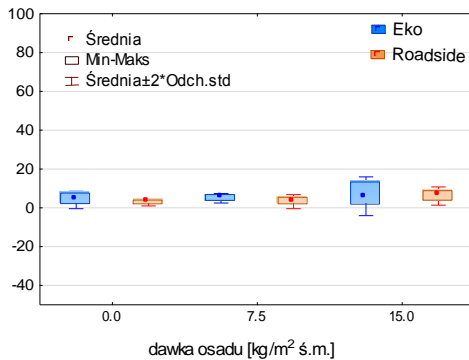
Maj



Lipiec



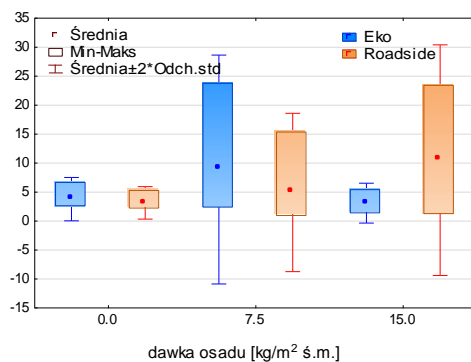
Październik



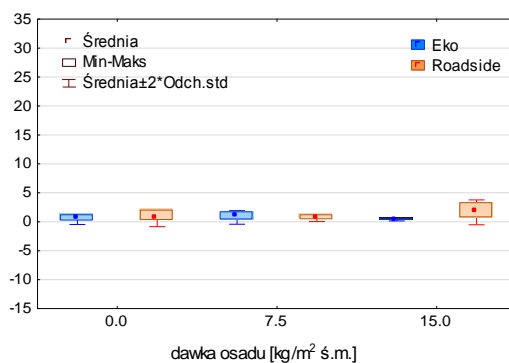
Rys. 1. Wpływ dawki osadu ściekowego (0; 7,5; 15 kg/m<sup>2</sup>) na ogólną liczbę bakterii [jtk·10<sup>7</sup>/g s.m.] w strefie ryzosferowej mieszanek traw Eko i Roadside w zależności od terminu poboru próbek

Liczba bakterii gram ujemnych [jtk·10<sup>6</sup>/g s.m.]

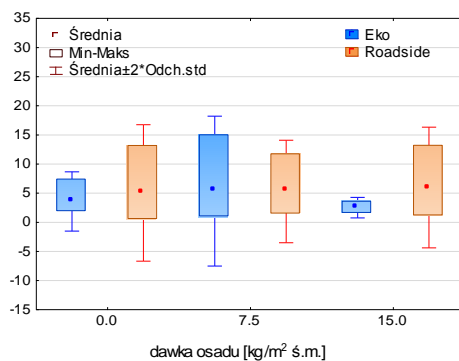
Maj



Lipiec



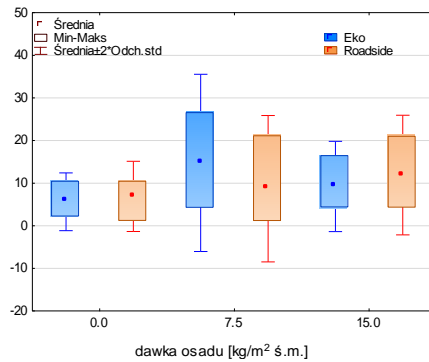
Październik



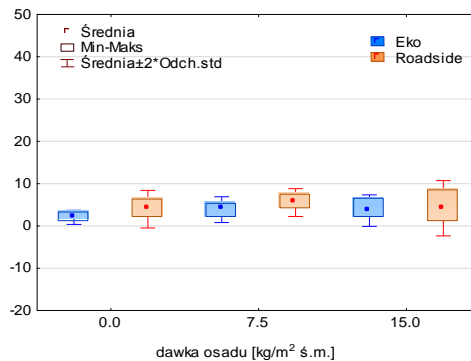
Rys. 2. Wpływ dawki osadu ściekowego (0; 7,5; 15 kg/m<sup>2</sup>) na liczbę bakterii gram ujemnych [jtk·10<sup>6</sup>/g s.m.] w strefie ryzosferowej mieszanek traw Eko i Roadside w zależności od terminu poboru próbek

Liczba bakterii *P. fluorescens* [jtk·10<sup>5</sup>/g s.m.]

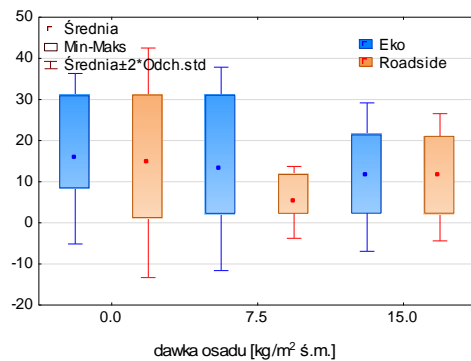
Maj



Lipiec



Październik



Rys. 3. Wpływ dawki osadu ściekowego (0; 7,5; 15 kg/m<sup>2</sup>) na liczbę bakterii *P. fluorescens* [jtk·10<sup>5</sup>/g s.m.] w strefie ryzosferowej mieszanek traw Eko i Roadside w zależności od terminu poboru próbek

Uzyskane wyniki wskazują, że zastosowane nawożenie osadem ściekowym wpłynęło na aktywność mikrobiologiczną w strefie ryzosferowej zastosowanych mieszanek traw. Na początku sezonu wegetacji, w maju średnia ogólna liczba bakterii w strefie ryzosferowej była najwyższa przy najwyższej zastosowanej dawce osadu ściekowego ( $15 \text{ kg/m}^2$ ) ( $176,1 \cdot 10^7$  jtk/g s.m. gleby) z mieszanką Eko, natomiast najmniejszą zaobserwowano w próbkach zebranych z obiektów, bez stosowania osadów ściekowych ( $2,7 \cdot 10^7$  jtk/g s.m. gleby), z mieszanką Roadside. Generalnie, wraz ze wzrostem dawek osadu ściekowego następował wzrost całkowitej liczby mikroorganizmów (rys. 1). Ponadto, wraz z rozwojem mikroorganizmów glebowych ilość substancji odżywczej zostaje wykorzystana, gromadzone są wówczas produkty przemian biochemicznych co może wpłynąć na zmiany właściwości fizyko-chemiczne gleb, a tym samym obniżyć ogólną liczbę bakterii w podłożu, co zostało przedstawione w badaniach Novák i in. [16] i można było zaobserwować w badaniach własnych.

Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono pozytywny wpływ dawek osadu ściekowego na wzrost liczby bakterii *gram*-ujemnych w strefie ryzosferowej (rys. 2). Drobnoustroje w trakcie prowadzenia różnych procesów biochemicznych, uwalniają do gleby metabolity, które modyfikują warunki i wpływają na rozwój mikroorganizmów zasiedlających teren [3, 21]. Średnia największa liczba bakterii *gram*-ujemnych była w próbach zebranych w maju przy najwyższej zastosowanej dawce osadu ściekowego  $15,0 \text{ kg/m}^2$  ( $10,5 \cdot 10^6$  jtk/g s.m. gleby) z mieszanką Roadside, a najmniejszą liczbę bakterii otrzymano dla próbek pobranych w lipcu na obiektach kontrolnych ( $0,3 \cdot 10^6$  jtk/g s.m. gleby) z mieszanką Eko.

Do jednych z najliczniej występujących grup drobnoustrojów w przyrodzie należą komórki bakterii z rodzaju *Pseudomonas*. Te gram ujemne pałeczki są przedstawicielami tzw. ryzobakterii, które charakteryzują się tym, że tworzą asocjacje z korzeniami roślin. Bakterie te degradują wiele różnych cukrów, aminokwasów, alkoholi. Przedstawiciele tego gatunku mogą degradować związki wysoko molekularne, np. kwasy huminowe lub pestycydy [15]. Na rysunku 3 przedstawiono wpływ dawki osadu na liczbę bakterii *Pseudomonas fluorescens* w zależności od zastosowanej mieszanki traw. Średnio najwięcej bakterii *Pseudomonas fluoerscens* odnotowano na poletkach, na których zastosowano dawkę osadu w ilości  $7,5 \text{ kg/m}^2$  i mieszankę Eko i Roadside (ok.  $12 \cdot 10^5$  jtk/g s.m) dla obu mieszanek, zaś najmniejszą na poletkach kontrolnych (odpowiednio: 7 i  $6 \cdot 10^5$  jtk/g s.m).

Mercado-Blanco i in.[16] podają, iż niektóre bakterie z rodzaju *Pseudomonas* produkują dyfundujące, fluoryzujące związki zwane sideroforami, które posiadają duże powinowactwo ze związkami żelaza. Gatunki te są wykorzystywane do biologicznej kontroli fitopatogenów występujących w glebie [15]. Oprócz funkcji ochronnej mogą one wzbogacać glebę w substancje odżywcze, hormony roślinne i witaminy oraz zwiększać biodostępności tych produktów dla roślin [20].

Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że istotne różnice statystyczne liczby badanych mikroorganizmów występują w zależności od terminu poboru pró-

bek, natomiast pozostałe czynniki doświadczenia nie wpłynęły istotnie na rozwój mikroorganizmów w strefie ryzosferowej (tab. 2).

Tabela 2. Wpływ czynników doświadczenia na średnią liczbę wybranych mikroorganizmów w strefie ryzosferowej

Czynniki		ogólna liczba bakterii [jtk·10 <sup>8</sup> /g s.m.]	liczba bakterii gram ujemnych [jtk·10 <sup>6</sup> /g s.m.]	liczba bakterii <i>P. fluorescens</i> [jtk·10 <sup>5</sup> /g s.m.]
A-dawka osadu	0 kg/m <sup>2</sup>	2,6	2,8	8,1
	7.5 kg/m <sup>2</sup>	4,5	4,3	8,5
	15 kg/m <sup>2</sup>	4,7	4,0	8,5
B-termin poboru	maj	1,1 a*	5,7 a*	9,5 a*
	lipiec	5,6 b*	7,3 b*	3,9 b*
	październik	4,5 b*	4,6 a*	4,6 a*
C-mieszanka traw	eko	4,5	3,2	8,8
	roadside	3,3	4,2	8,0

\*Średnie w kolumnach dla poszczególnych czynników oznaczone tą samą literą nie różnią się istotnie statystycznie na poziomie  $p < 0,05$ .

#### 4. WNIOSKI

1. Badania mikrobiologiczne strefy ryzosferowej wykazały sezonowe wahania ogólnej liczby bakterii, liczby bakterii gram ujemnych oraz liczebności bakterii *Pseudomonas fluorescens*. Głównymi czynnikami, powodującymi zmiany liczebności analizowanych bakterii w strefie ryzosferowej były zastosowane dawki osadów ściekowych.
2. Największa liczba bakterii *Pseudomonas fluorescens* oraz gram ujemnych została zaobserwowana w maju oraz w październiku, natomiast najniższa liczba bakterii wystąpiła w lipcu, co mogło być wynikiem czynników atmosferycznych.
3. Ogólna liczba bakterii była najwyższa w miesiącu maju, natomiast w kolejnych miesiącach istotnie się zmniejszyła.

Praca została sfinansowana z pracy statutowej S/WBiŚ/3/2015 oraz z pracy własnej MB/WBiŚ/14/2014.

## LITERATURA

- [1] BIENIŃ J., *Osady ściekowe. Teoria i praktyka*, Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2002.
- [2] CZYŻYK F., KOZDRAŚ M., *Właściwości chemiczne i kompostowanie osadów z wiejskich oczyszczalni ścieków*, Woda – Środowisko – Obszary – Wiejskie, 2004, Vol. 4, No. 2a, 559–569.
- [3] DURSKA G., *Antagonistyczne interakcje pomiędzy metylotrofami wyizolowanymi z gleby ryzosferowej i pozaryzosferowej jęczmienia oraz innymi mikroorganizmami glebowymi*, Nauka Przyroda Technologia, 2010, 4, 6, 74.
- [4] GŁAŻEWSKA-MANIEWSKA R., MACIEJEWSKA A., MELECH A., *Występowanie bakterii glebowych z rodzaju *Arthrobacter* spp. w uprawie żyta ozimego oraz ich enzymatyczne i antagonistyczne właściwości*, Acta Scientiarum Polonorum seria Agricultura, 2004, Vol. 3, No. 1, 129–37.
- [5] GONDEK K., FILIPEK-MAZUR B., *Agrochemiczna ocena wartości nawozowej kompostów różnego pochodzenia*, Acta Agrophysica, 2005, Vol. 5No. 2, 271–282.
- [6] GONDEK K., *Wpływ nawożenia nawozami mineralnymi, obornikiem od trzody chlewnej i komunalnymi osadami ściekowymi na plon i niektóre wskaźniki jakości ziarna pszenicy jarej (*triticum aestivum* L.)*, Acta Agrophysica, 2012, Vol. 19, No. 2, 289–302.
- [7] GREINERT A., *Ochrona i rekultywacja terenów zurbanizowanych*, Wyd. Politechniki Zielonogórskiej, Monografia, 2000, 97.
- [8] GREINERT A., *Gleby i grunty miejskie*. W: Stan środowiska w Zielonej Górze w 1999 roku. Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska, Zielona Góra, 2000, 107–117.
- [9] JANKIEWICZ, U., *Bioaktywne metabolity ryzosferowych bakterii *Pseudomonas**, Woda-Środowisko-Obszary Wiejskie, 2010, Vol. 30, No. 2, 83–92.
- [10] JONIEC J., FURCZAK J., *Liczebność wybranych grup drobnoustrojów w glebie bielcowej pod uprawą wierzby użyźnionej osadem ściekowym w drugim roku jego działania*, Annales Universitatis Mariae Curie-Skłodowska, 2007, Vol. LXII, No. 1, 93–104.
- [11] JURKIEWICZ A., ORŁOWSKA E., ANIELSKA T., GODZIK B., TURNAU K., *The influence of mycorrhiza and EDTA application on heavy metal uptake by different maize varieties*, Acta Biologica Cracoviensia Series Botanica, Ser. Bot. 2004, Vol. 46, 7–18.
- [12] KABAŁA C., KARCZEWSKA A., KOZAK M., *Przydatność roślin energetycznych do rekultywacji i zagospodarowania gleb zdegradowanych*, Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu 2010, Rolnictwo XCVI, 576, 97–118.
- [13] KALEMBASA D., MALINOWSKA E., *Działanie osadu ściekowego na zawartość metali ciężkich w biomacie trawy *Miscanthus sacchariflorus* oraz w glebie*, Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych, 2010, Vol. 42, 198–203.
- [14] KING E.O., WARD M.K., RANEY D.E., *Two simple media for the demonstration of phycoyanin and fluorescein*, Journal of Laboratory and Clinical Medicine, 1954, Vol. 44, 301–307.
- [15] KRZYWY E., IŻEWSKA A., *Gospodarka ściekami i osadami ściekowymi*, Wyd. Akademii Rolniczej w Szczecinie, Szczecin 2004.
- [16] MERCADO-BLANCO J., VAN DER DRIFT K.M., OLSSON P.E., THOMAS-OATES J.E., VAN LOON L.C., BAK-KER P.A., *Analysis of the pms CEAB gene cluster involved in biosynthesis of salicylic acid and the siderophore pseudomonine in the biocontrol strain *Pseudomonas fluorescens* WCS374*. Journal of Bacteriology, 2001, 6, 1909–1920.
- [17] NOVÁK J., STANKOVIĚOVÁ K., CHLAPÍK J., LABUDA R., JAWOREKOWÁ S., *Characteristic of eutrophic soils in Slovak National Parks*. Ekológia trávneho porastu VII – medzinárodná vedecká konferencia, 2007, 72–77.

- [18] ROZPORZĄDZENIE MINISTRA ŚRODOWISKA z dnia 13 lipca 2010 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych (Dz.U. 2010 nr 137 poz. 924).
- [19] SULLIVAN T. S., STROMBERGER M. E., PASCHKE M. W., IPPOLITO J. A., *Long-term impacts of infrequent biosolids applications on chemical and microbial properties of semi-arid rangeland soil*, *Biology and Fertility of Soils*, 2005, Vol. 42, No. 3, 258–266.
- [20] WOLIŃSKA A., *Aktywność dehydrogenazowa mikroorganizmów glebowych i dostępność tlenu w procesie reoksydacji wybranych mineralnych gleb Polski*, *Acta Agrophysica*, 2010, Vol. 180, Rozpr. Monogr. 3.
- [21] WONG J.W.C., LAI K.M., FANG M., MA K.K., *Effect of sewage sludge amendment on soil microbial activity and nutrient mineralization*, *Environmental International*, 1998, Vol. 24, No. 8, 935–943.

#### CHANGES IN THE NUMBER OF SELECTED MICROORGANISMS IN GRASS RHIZOSPHERE AFTER APPLICATION OF SEWAGE SLUDGE

The aim of the study was to present changes in the number of selected microorganisms in grasses rhizosphere after the application of sewage sludge. The study was conducted on four specially prepared research plot along the main roads in Białystok. Three doses of sewage sludge were applied: 0 (control), 7.5 and 15 kg/m<sup>2</sup>. Then the plots were seeded with two mixtures of lawn grasses: Eko and Roadside. Microbiological tests of the rhizosphere showed seasonal variations of the total number of bacteria, Gram-negative bacteria counts and the number of bacteria *Pseudomonas fluorescens*. The used of sewage sludge doses was the main factor causing changes in the number of analyzed bacteria in the rhizosphere.



Urszula WYDRO, Dawid ŁAPIŃSKI, Piotr OFMAN,  
Joanna STRUK-SOKOŁOWSKA\*

## **WSPOMAGANIE PROCESÓW BIOREMEDIACJI GLEB ZANIECZYSZCZONYCH**

Celem pracy było przedstawienie warunków i możliwości wykorzystania różnych sorbentów, substratów organicznych, związków chemicznych, biopreparatów i enzymów oraz nanocząsteczek do wspomaganie procesu bioremediacji gleb zanieczyszczonych substancjami organicznymi, pestycydami czy metalami ciężkimi. Zwrócono uwagę na korzyści oraz ograniczenia stosowania różnych substancji czy preparatów do bioremediacji i fitoremediacji gleb. Podjęto temat zastosowania inżynierii genetycznej jako narzędzia do uzyskania mikroorganizmów i roślin zdolnych do efektywniejszej degradacji zanieczyszczeń oraz wskazano na zagrożenia, jakie niesie za sobą wprowadzanie roślin i mikroorganizmów transgenicznych do środowiska naturalnego.

### **1. WSTĘP**

Intensywna industrializacja i wykorzystanie na dużą skalę metali ciężkich oraz syntetycznych ksenobiotyków, w tym organicznych i nieorganicznych powoduje, że zanieczyszczenia te mogą stworzyć liczne problemy środowiskowe, w tym mogą szkodliwie oddziaływać na obieg biogeochemiczny materii oraz mieć działanie toksyczne na organizmy, w tym na człowieka. W związku z tym, że zagrożenie związane z nagromadzeniem w środowisku zanieczyszczeń opornych na degradację jest coraz większe, konieczne jest poszukiwanie nowych, bezpiecznych, często niekonwencjonalnych metod walki z zanieczyszczeniem [14, 19].

Remediacja biologiczna przy użyciu mikroorganizmów i roślin jest ogólnie uważana za bezpieczny i mało kosztowny sposób usuwania szkodliwych zanieczyszczeń ze środowiska. Ostatnie osiągnięcia naukowe donoszą, że bioremediacja oferuje przyjazne

---

\* Politechika Białostocka, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska,  
u.wydro@doktoranci.pb.edu.pl.

dla środowiska gospodarczo i społecznie akceptowalne usuwanie ksenobiotyków przy zastosowaniu mikroorganizmów, roślin i enzymów [19].

Mikroorganizmy biorą udział w degradacji i mineralizacji różnych ksenobiotyków, ich przyswajaniu (asymilacji) bądź przekształcania w nietoksyczne związki chemiczne (biotransformacja) [12]. Z kolei rośliny mają wrodzoną zdolność do detoksykacji niektórych ksenobiotyków (np. metali ciężkich, radionuklidów) w glebie. Kluczową rolę przy fitoremediacji pełni także system korzeniowy roślin a w szczególności system ryzosferowy i zamieszkujące tam mikroorganizmy. Interakcja pomiędzy roślinami a drobnoustrojami w strefie ryzosferowej stanowi podstawę mechanizmów fitotechnologii [24].

Głównym problemem technologii bioremediacji jest usuwanie ze środowiska najtrudniej degradowalnych komponentów zanieczyszczeń oraz usunięcie tzw. zanieczyszczeń resztkowych w ostatnim procesie biodegradacji. Ciągła akumulacja w środowisku silnie toksycznych i trudnodegradowalnych zanieczyszczeń powoduje, że mikroorganizmy nie są w pełni skuteczne w ochronie biosfery. Stąd w ostatnich latach naukowcy na całym świecie wskazują na możliwość modyfikacji metod bioremediacji poprzez wprowadzanie różnych preparatów i substancji (mikrobiologicznych, enzymatycznych, organicznych), które zwiększą efektywność biologicznej remediacji [14].

## 2. TECHNIKI BIOREMEDIACYJNE

### 2.1. BIOREMEDIACJA NATURALNA (PROCES SAMOOCZYSZCZANIA)

Bioremediacja naturalna zwana też bioattenuacją opiera się na naturalnej biodegradacji zanieczyszczeń z wykorzystaniem flory zamieszkującej skażone środowisko połączonej z monitoringiem stężenia ksenobiotyków. Jest to metoda stosowana najczęściej do usuwania zanieczyszczeń z gleb i wód podziemnych. Bioremediacja naturalna zachodzi w środowisku samoczynnie i związana jest z obiegiem pierwiastków w środowisku. Bioremediacja naturalna ma najpowszechniejsze zastosowanie w przypadku wycieków produktów ropy naftowej, gdzie monitorowane jest rozmieszczenie zanieczyszczeń, ślędzona migracja skażenia, tempo przyrostu i aktywności mikroflory oraz obecność pierwiastków biogennych [6].

Proces samooczyszczania środowiska może być długotrwały, co wiąże się z spontanicznym przebiegiem reakcji fizyczno-chemicznych podczas degradacji zanieczyszczeń, jak również ze specyficzną aktywnością enzymatyczną mikroorganizmów autochtonicznych. Zdolność mikroorganizmów do bioremediacji zanieczyszczeń polega na unieszkodliwianiu na drodze utlenienia i rozkładu (biodegradacji), przyswojenia (asymilacji), bądź transformacji w nietoksyczne związki chemiczne (biotransformacja) [12].

Na efektywność i szybkość degradacji zanieczyszczeń przy pomocy naturalnie występujących mikroorganizmów mają wpływ różne czynniki. Pierwszym z nich są właściwości substancji powodujących zanieczyszczenie, a więc ich masa cząsteczkowa, struktura chemiczna (łatwiej są degradowane związki proste takie jak n-alkany niż np. węglowodory posiadające w swojej budowie węgiel aromatyczny), oddziaływania hydrofilowe i hydrofobowe. Drugim czynnikiem jest otoczenie, a przede wszystkim stężenie i obecność w nim substancji toksycznych, a także wilgotność, zawartość tlenu, temperatura, pH, potencjał redox, obecność pierwiastków biogenych (głównie N, P) i soli mineralnych, trzecim czynnikiem jest potencjał środowiska, a mianowicie obecność w nim różnych mikroorganizmów, które mogą oddziaływać na siebie negatywnie, a ponadto rodzaj organizmów zasiedlających skażone środowisko, rodzaj i miejsce wydzielania enzymów, stosunek do tlenu [6, 7, 18].

## 2.2. BIOREMEDIACJA INŻYNIERYJNA

Bioremediacja inżynierska jest sumą zabiegów obejmującą usunięcie zanieczyszczeń przede wszystkim przez mikroorganizmy oraz rośliny. Może być ona przeprowadzana metodą *in situ* (w miejscu skażenia) oraz metodą *ex situ* (poza miejscem skażenia). Bioremediacja *ex situ* wymaga odpowiedniego przygotowania stanowiska technologicznego. W przypadku bioremediacji gruntów, może ono zachodzić w specjalnych bioreaktorach, w pryzmach (kompostowanie bądź biostosy) czy też przy zastosowaniu zabiegów agrotechnicznych (przeorywania, landfarming) [18, 19].

Bioremediacja inżynierska może obejmować biostymulację, która polega na wprowadzaniu pożywek lub innych substratów do pobudzenia mikroflory autochtonicznej, zdolnej do degradacji skażonego środowiska, bądź też bioaugmentację, polegającą na dodawaniu namnożonej mikroflory w skażone miejsce. Dodatkowo bioremediacja może być wspomagana przez dostarczenie powietrza lub tlenu (bio-wentylacja).

W bioremediacji może być także wykorzystana zdolność roślin do pobierania zanieczyszczeń przez organy nadziemne i podziemne oraz rozkładania ksenobiotyków w strefie ryzosferowej, czyli tzw. fitoremediacja. Fitoremediacja ma wiele zalet, przede wszystkim niskie koszty, akceptacja publiczna, zdolność do jednoczesnego usuwania związków organicznych i nieorganicznych (głównie metali ciężkich i radionuklidów, które nie mogą być przekształcone chemicznie i mogą być toksyczne dla mikroorganizmów). Unieszkodliwianie zanieczyszczeń przez rośliny może zachodzić na drodze: fitodegradacji, fitowolatyżacji (fitoparowania), fitoekstrakcji (fitoakumulacji), fitostabilizacji, fitostymulacji [13, 19].

### 3. METODY WSPOMAGANIA BIOREMEDIACJI

#### 3.1. WPROWADZANIE SORBENTÓW I SUBSTRATÓW ORGANICZNYCH

Na terenach, na których występuje przemysł rafineryjny, stacje benzynowe, przepompownie i bazy paliwowe, stacje obsługi maszyn i pojazdów istnieje zagrożenie skażenia gleb związkami organicznymi zawartymi w paliwach, w których dodatkowo rozpuszczone są toksyczne dodatki takie jak chlorowcopochodne, wielopierścieniowe węglowodory i inne dodatki uszlachetniające, które w środowisku glebowym wykazują tendencję do migracji przede wszystkim do wód gruntowych i powierzchniowych powodując zagrożenie. Wnikanie paliwa do gruntu przepuszczalnego odbywa się w pionie, a po dostaniu się do wód podziemnych – w poziomie. Stąd też wydaje się uzasadnione zastosowanie sorbentów w pierwszym etapie rekultywacji gleby, wzbogaconych dodatkowo o biomasę aktywnych mikroorganizmów, o czym donoszą Łuksa i in. [12]. Zadaniem sorbentów jest przede wszystkim zahamowanie migracji toksycznych i trudnorozkładalnych substancji. Zasilenie sorbentu mikroorganizmami wspomaga bioremediację i dodatkowo poprzez przechwytywanie biogenów może być źródłem substancji odżywczych dla mikroorganizmów, zwiększając tym samym efektywność procesu.

W procesie wspomaganie procesu bioremediacji mogą być użyte sorbenty naturalne np. z mchu *Sphagnum moss*, które z dodatkiem biopreparatów mogą ulec rozkładowi. Rozwiązanie takie przedstawili w swojej pracy Łuksa i in. [12], gdzie po procesie termicznej obróbki, komórki mchu zmieniają swój charakter z hydrofilowego na hydrofobowy co umożliwi absorpcję węglowodorów. Kwasy humusowe znajdujące się w mchu reagują z węglowodorami, po czym bakterie dla których węglowodory stanowią pożywkę zaczynają ich rozkład. Produktem końcowym procesu biodegradacji jest humus.

W technologii bioremediacyjnej wykorzystane mogą być materiały w formie sproszkowanej o właściwościach biosorbentów na bazie ligninocelulozy (np. glony, grzyby m.in. *Trichoderma harzianum*), które mają właściwość adsorpcji chromu sześciowartościowego, który jest rozpuszczalny w wodzie i toksyczny, i przekształcania go w formę trójwartościową, która jest nierozpuszczalna [17].

Seja'kova' i in. [22] wykorzystali do augmentacji w badaniach własnych naturalne sorbenty organiczno-mineralne takie jak węgiel brunatny, zeolity oraz kwasy huminowe do degradacji pentachlorofenolu (PCP) w glebie. Autorzy uzyskali najlepsze efekty degradacji PCP po zastosowaniu węgla brunatnego. Obecność sorbentów, głównie węgla brunatnego, wzmacniała rozwój obecnych w glebie mikroorganizmów i ich zdolność do bioremediacji.

Na glebach zanieczyszczonych olejem napędowym stosowany był węgiel aktywowany w formie granulatu, który przyspieszył biodremediację gleby leśnej silnie zanieczyszczonej lotnymi produktami ropy naftowej. Wprowadzenie granulowanego węgla

aktywowanego zmniejszyło ponadto bio- i fitotoksyczość zanieczyszczeń naftowych gleby [23].

Wydro i in. [26] oraz Wołejko i in. [25] donoszą o możliwości wprowadzaniu do gleby substratów organicznych w postaci komunalnych osadów ściekowych o niskiej zawartości metali ciężkich. Badania Wołejko i in. [25] dotyczyły aplikacji osadów ściekowych z komunalnej oczyszczalni ścieków z terenu województwa podlaskiego do gleb w pasach zieleni wzdłuż ciągów komunikacyjnych Białegostoku. Aplikacja komunalnego osadu ściekowego do gleby pozwoliła z jednej strony na uzupełnienie substancji organicznej w glebie, z drugiej zaś dostarczyła cennych substancji odżywczych niezbędnych do prawidłowego rozwoju i wzrostu roślin, które pełnią w mieście m.in. funkcję oczyszczającą. Badania wykazały, że na obiektach nawożonych osadem ściekowym rośliny pobierały z gleby więcej Cd i Zn w porównaniu do kontroli.

Wprowadzanie sorbentów do zanieczyszczonego środowiska połączone jest zazwyczaj z inokulacją mikroorganizmów zdolnych do degradacji określonych zanieczyszczeń, które traktują dane ksenobiotyki jako źródło węgla, przez co remediacja biologiczna staje się efektywniejsza i zachodzi znacznie szybciej. Dodatkowo mogą być wprowadzane biogeny (najczęściej azot i fosfor), które wzmagają rozwój mikroorganizmów [12].

Przy stosowaniu sorbentów do wspomagania bioremediacji należy mieć na uwadze, aby użyte sorbenty mogły być unieszkodliwione nie wywierając przy tym negatywnego wpływu na środowisko, najlepiej aby ulegały rozkładowi mikrobiologicznemu [12].

### 3.2. WPROWADZANIE BIOPREPARATÓW I ENZYMÓW

Kiedy tempo naturalnego rozkładu zanieczyszczeń nie jest wystarczające, stosuje się wówczas stymulację rodzimej mikroflory w celu przyspieszenia tego procesu. Jedną z metod jest bioaugmentacja, czyli wprowadzanie do gleby specjalnie przygotowanych w specjalistycznych laboratoriach mikrobiologicznych szczepów, które charakteryzują się wysoką odpornością i możliwością adaptacji do środowiska skażonego oraz zdolnością do rozkładu zanieczyszczeń występujących w środowisku, do którego zostają wprowadzone. Ponadto wykorzystywane w bioaugmentacji mikroorganizmy powinny charakteryzować się mobilnością, zdolnością do adhezji, szerokim zakresem tolerancji (odpornością na zmiany pH, stężenia metali), krótką przeżywalnością w środowisku, gdzie brak ksenobiotyków powoduje ich zamieranie, a także stanowić silną konkurencję dla autochtonicznej mikroflory [2, 16]. Jednym z warunków zasilania skażonej gleby w mikroorganizmy jest to, aby biopreparaty wprowadzane do gleby były całkowicie bezpieczne dla człowieka i środowiska oraz posiadały atest Państwowego Zakładu Higieny, który gwarantuje, że wprowadzane szczepy nie są chorobotwórcze [10].

Gestel i in. [5] donoszą, że mikroorganizmy beztlenowe potrafią degradować węglowodory, takie jak benzen, toluen, etylobenzen, ksylen (BTEX) oraz heksadekan i naftalen. Z kolei szczepy rodzaju *Dechloromonas* ( $\beta$ Proteobacteria) całkowicie utleniają benzen w warunkach beztlenowych, wykorzystując azotan jako akceptor elektronów [4]. Rubilar i in. [20] badali zdolność grzybów powodujących białą zgniliznę (*Anthraco-phyl-lum discolour* i *Phanerochaete chrysosporium*) do degradacji pentachlorofenolu, uzyskując najlepsze wyniki dla badanych konsorcjów grzybów unieruchomionych na ziarnach pszenicy jako materiale ligninocelulozowym. Badane grzyby charakteryzowały się szybkim wzrostem i wysoką produkcją enzymów ligninolitycznych (peroksydazy manganowej i peroksydazy ligninowej) oraz efektywną degradacją zanieczyszczeń.

W technologiach bioremedycyjnnych istnieje także możliwość aplikacji szczepów bakteryjnych charakteryzujących się zdolnością do produkcji surfukantów (związków powierzchniowo czynnych). Biosurfukanty wytwarzane przez mikroorganizmy są bardziej stabilne w środowisku glebowym, stymulują procesy enzymatyczne poprawiając tym samym biodostępność zanieczyszczeń (np. WWA czy metali ciężkich). Przykładem mikroorganizmów wytwarzających te substancje są np. *Bacillus megaterium* lub też szczepy *Pseudomonas aeruginosa* UG2, które zdolne są do rozkładu mieszaniny węglowodorów [15].

Zwiększenie efektywności fitoremediacji można uzyskać poprzez wprowadzenie mikroorganizmów, które posiadają naturalną zdolność do rozkładania zanieczyszczeń. Ważne znaczenie ma strefa ryzosferowa roślin, którą zamieszkują mikroorganizmy żyjące w ścisłym związku z roślinami, a dokładniej z ich strefą korzeniową. Endofity, czyli mikroorganizmy, bakterie, grzyby, które żyją w przestrzeniach międzykomórkowych tkanek roślin, nie powodując żadnych chorób, mogą wspomagać fitoremediację zanieczyszczonych gleb np. toluenem, fenolem, trichloroetanołem (TCE) i innymi toksycznymi substancjami. Ponadto, endofity wprowadzane do gleby wspomagają wzrost roślin i podnoszą ich odporność na działanie takich czynników jak susza czy patogeny [10]. Wspomaganie fitoremediacji gleb zanieczyszczonych np. metalami ciężkimi może polegać również na wprowadzeniu drobnoustrojów zamieszkujących strefę ryzosferową, określaną jako bakterie promujące wzrost roślin (z ang. plant-growth-promoting rhizobacteria PGPR). Przykładowo, szczepy *P. putida* i *P. fluorescens* są odporne na zanieczyszczenia Cd i Pb, ponadto wspomagają fitoekstrakcję tych pierwiastków przez rośliny [27].

Stosowanie biopreparatów ma wiele zalet ale także wiele mankamentów. Biopreparaty przed wprowadzeniem wymagają ożywienia aby osiągnąć pełną aktywność degradacyjną. Ponadto, nie jest możliwe sprawdzenie przed zakupem czy mikroorganizmy zawarte w biopreparacie nie są antagonistami mikroorganizmów naturalnie występujących w glebie poddawanej remediacji. Wprowadzenie mikroorganizmów obcych może spowodować zaburzenie równowagi w ekosystemach do tego stopnia, że przywrócenie równowagi biologicznej po remediacji może okazać się

trudne. Najbardziej właściwe wydają się preparaty sporządzone na bazie mikroflory autochtonicznej, jednak w tym przypadku muszą być one indywidualnie dostosowane do każdej zanieczyszczonej gleby. Wymaga to izolacji rodzimych mikroorganizmów oraz ich selekcji w laboratorium, następnie oznacza się przynależność taksonomiczną i eliminuje drobnoustroje patogenne. Do użytku mogą być przeznaczone jedynie preparaty posiadające atest PZH. W konsekwencji przygotowanie takiego preparatu jest kosztowne i czasochłonne [11].

Wzrost ilości toksycznych związków w środowisku powoduje, że mikroorganizmy często nie mają możliwości wykształcić tak wielu szlaków metabolicznych do degradacji zanieczyszczeń. Stąd też wydaje się zasadne wykorzystanie w procesach bioremediacji nie tylko potencjału metabolicznego mikroorganizmów, ale także samych enzymów w formie preparatów. Preparaty mogą zawierać kompleksy enzymatyczne, bądź pojedyncze biokatalizatory zdolne do modyfikacji struktury lub też zmiany toksycznego charakteru zanieczyszczeń na nietoksyczny. Jest to rozwiązanie atrakcyjne z tego względu, że enzymy posiadają prostszą strukturę niż całe organizmy. Ponadto do bioremediacji mogą być wykorzystane enzymy wydzielane na zewnątrz komórki, jak też wewnątrzkomórkowe. Do enzymów bakteryjnych biorących udział w procesach bioremediacji można zaliczyć mono- i dioksygenazy, reduktazy, dehalogenazy czy monooksygenaza cytochromu P-450 [14]. Enzymy mogą również pełnić kluczową rolę przy bioremediacji gleb z pozostałości pestycydów np. liazy, monooksygenazy, dioksygenazy [21].

Przeanalizowano rolę peroksydazy w oczyszczaniu gleby z zanieczyszczeń aromatycznych. Peroksydazy katalizują degradację i transformację policyklicznych aromatycznych węglowodorów (WWA), polichlorowane bifenyle (PCB), chlorowanych węglowodorów, 2,4,6- trinitrotoluenu, związków fenolowych i barwników. Te enzymy są również zdolne do degradacji różnych rodzajów opornych związków aromatycznych [8].

W ostatnich latach obserwuje się wzrost zainteresowania grzybowymi enzymami mającymi zdolność do rozkładu lignin oraz enzymami z klasy hydrolaz zdolnych do rozkładu tłuszczu (np. peroksydaza ligninowa, lakkaza, lipaza) [14].

Wykorzystanie enzymów w procesie biodegradacji niesie wiele korzyści. Po pierwsze, biotransformacja przy udziale enzymów nie powoduje nagromadzenia toksycznych produktów ubocznych, a enzymy zostają wykorzystane po zakończeniu procesu przez mikroorganizmy bytujące w zanieczyszczonym środowisku. Po drugie, zwiększenie biodostępności zanieczyszczeń jest znacznie łatwiej osiągalne niż w przypadku użycia całych komórek [1].

Zarówno detoksykacja enzymatyczna jak też przy zastosowaniu biopreparatów, wymaga ścisłego kontrolowania procesu biodegradacji. Ponadto, w dalszym ciągu wymaga rozwoju metod produkcji odpowiednich preparatów enzymatycznych przeznaczonych specjalnie do celów bioremediacji oraz optymalizacji technologii produkcji enzymów pod kątem nakładów finansowych. Dlatego też wydaje się, że najefek-

tywniejszym rozwiązaniem byłoby zastosowanie technik bioremediacji wiążących potencjał mikroorganizmów wraz z wykorzystaniem enzymów [14].

### 3.3. WPROWADZANIE ZWIĄZKÓW CHEMICZNYCH

W celu zwiększenia efektywności remediacji biologicznej, stosowane są różne modyfikacje, w tym także wprowadzanie do środowiska różnych związków chemicznych. Przykładem może być dodanie surfuktantów (związków powierzchniowo czynnych), które mają właściwości adsorbowania na powierzchni zanieczyszczeń, a następnie uwalniania ich, czyniąc je dostępnymi dla mikroorganizmów [8]. Surfuktanty mogą być stosowane do usuwania z gruntów substancji organicznych (m.in. WWA) oraz metali ciężkich. Środki zawierające surfuktanty stosowane są głównie do płukania zanieczyszczonych gruntów. Spośród testowanych związków najlepsze wyniki uzyskano dla roztworów płuczających zawierających cyklodekstryny bądź ramnolipidy (należące do grupy glikolipidów) [15].

Zadaniem biostymulacji jest modyfikacja środowiska zanieczyszczonego ksenobiotykami w ten sposób, aby zapewnić ich jak najefektywniejszą immobilizację i degradację zanieczyszczeń. Najczęściej polega ona na dostarczeniu składników odżywczych, makro i mikroelementów i tlenu, w wyniku czego wzrasta aktywność mikroorganizmów z różnych szczepów [9]. Kalantary i in. [9] badali wpływ dostarczenia makroskładników (N, P i K) oraz ośmiu mikroelementów (Mg, S, Fe, Cl, Zn, Mn, Cu i Na) i 4 pierwiastków śladowych (B, Mo, Co i Ni) do zanieczyszczonej gleby. Sporządzono pożywkę zawierającą różne kombinacje 11 soli mineralnych zawierających poszczególne makro- i mikroelementy, którą następnie aplikowano do gleby zanieczyszczonej WWA. Najniższe stężenie fenantrenu w glebie uzyskano przy wysokim poziomie makroskładników odżywczych w zakresie 67–87% i niskim poziomie mikroskładników (12–32%), gdzie azot był dominującym składnikiem. Najskuteczniejsza biodegradacja fenantrenu przebiegała przy sekwencji N>K>P>Cl>Na>Mg.

### 3.4. ZASTOSOWANIE NANOCZĄSTECZEK

Przyszłościowym wspomaganie bioremediacji mogą okazać się nanocząsteczki, czyli cząsteczki o wielkości 1–100 nm., również te występujące naturalnie (np. pył wulkaniczny). Pojawienie się nanotechnologii niesie potencjalne korzyści dla środowiska. Nanocząsteczki są łagodne dla środowiska i/lub stanowią zrównoważony (nienaruszający równowagi ekologicznej) produkt zapobiegający zanieczyszczeniom, ponadto mogą być wykorzystane do rekultywacji materiałów zanieczyszczonych substancjami chemicznymi oraz jako czujniki zmian w środowisku. Potencjał nanocząsteczek może być wykorzystany w rozkładaniu takich związków organicznych jak polichlorowane bifenyle (PCB) i chlorowane węglowodory (PCH) poprzez np.



stymulację aktywności drobnoustrojów. Przykładem zastosowania nanocząsteczek w bioremediacji jest np. stosowanie nanorurek węglowych zdolnych do silniejszej adsorpcji dioksyn w porównaniu do tradycyjnie stosowanego węgla aktywowanego. Ponadto w przypadku rekultywacji gleb zanieczyszczonych metalami ciężkimi użyto nanocząsteczki hydroksyapatytu. Badania wykazały, że cząsteczki hydroksyapatytu zmniejszyły biodostępność Cu i Zn w glebie. Potencjał do rekultywacji i usuwania trwałych zanieczyszczeń organicznych posiadają nanocząsteczki żelaza [8].

Mimo, że nanocząsteczki mają zastosowanie w różnych dziedzinach życia, istnieje obawa, że nanocząsteczki wykorzystane do remediacji po pewnym czasie mogą uwalniać niebezpieczne związki, mając negatywny wpływ na ludzi i środowisko. Nanocząsteczki mogą być łatwo wchłaniane przez błony komórkowe, przy czym ich degradacja może mieć działanie cytotoksyczne. Przykładowo nanorurki i nanowłókna mogą uszkodzić ściany komórkowe, a tym samym osłabić komórkę. Niektóre cząsteczki mogą też działać bakteriobójczo. Potencjalnie toksyczne działanie nanocząsteczek na środowisko i organizmy jest dotąd nieznanne i zapewne zostanie ujawnione w najbliższych latach. Istnieje potrzeba przeprowadzenia wielu badań, aby zrozumieć los i transport nanocząsteczek w środowisku, poznać ich trwałości i efekt toksykologiczny na różne systemy biologiczne, w tym człowieka [3].

### 3.5. MODYFIKACJE GENETYCZNE

Udoskonalanie roślin, mikroorganizmów i enzymów mających zdolność degradacji różnych ksenobiotyków jest dokonywane na drodze inżynierii genetycznej i technologii genomu.

Inżynieria genetyczna roślin, poprzez wstawienie lub nadekspresję konkretnych genów w genomie rośliny, zapewnia skuteczną metodę zwiększenia zdolności roślin do fitoremediacji. Większość z badanych genów jest zaangażowanych w metabolizm, wchłanianie, lub transport określonych zanieczyszczeń. Nadekspresją różnych enzymów osiągnięto dla wielu gatunków roślin w celu „stworzenia” rośliny idealnej do oczyszczania środowiska. W szczególności, ekspresja roślinnego wysokiego poziomu cytochromu P450s uważana jest za potencjalną strategię do fitoremediacji ksenobiotyków. Przykładowo, transgeniczny tytoń istotnie zwiększył zdolność metabolizowania trichloroetyleny o około 640 razy w porównaniu do kontroli. Stosowanie transgenicznych roślin do wspomaganie fitoremediacji może być bardzo skuteczne, ale często niemożliwe głównie ze względu na surowe przepisy i względy bezpieczeństwa, podobnie jak w przypadku stosowania modyfikowanych bakterii [10].

Przy zastosowaniu mikroorganizmów w procesie oczyszczania gleb, użycie inżynierii genetycznej, w celu poprawy zdolności drobnoustrojów do degradacji zanieczyszczeń, otwiera wiele ciekawych możliwości uzyskania nowych gatunków, które będą w stanie degradować różne zanieczyszczenia z wysoką wydajnością. Wielu naukowców sugeruje, że zmodyfikowane mikroorganizmy mają większy potencjał

oczyszczania środowiska niż naturalne. Szczególną uwagę przykładają się w inżynierii genetycznej do bakterii wykorzystujących hemoglobinę bakteryjną (VHB) do oczyszczania środowiska z aromatycznych związków organicznych w warunkach niedotlenienia. Ponadto stosowane są nowe techniki rekombinacji DNA w celu otrzymania mikroorganizmów zdolnych do biodegradacji zanieczyszczeń. Techniki te obejmują m.in. nowe wektory ekspresyjne do przenoszenia heterologicznych genów do organizmu gospodarza czy też nowe mechanizmy kontrolujące ekspresję genów, stosowanie ukierunkowanej i przypadkowej mutagenyzy, w celu zwiększenia aktywności enzymów biodegradujących. Jednak w przypadku modyfikacji genetycznej mikroorganizmów istnieje obawa, że ich wprowadzanie do miejsc zanieczyszczonych w celu zwiększenia bioremediacji może mieć niekorzystne efekty dla środowiska, takie jak transfer genów [8].

#### 4. PODSUMOWANIE

Coraz powszechniejsze staje się przekonanie, że metody bioremediacyjne są skutecznymi, tanimi i ekologicznie przyjaznymi sposobami ochrony środowiska. Często proces samooczyszczania środowiska nie jest jednak wystarczający i konieczne jest zastosowanie dodatkowych zabiegów oraz różnych substratów i preparatów wspomagających proces oczyszczania biologicznego.

Wspomaganie bioremediacji ma na celu przede wszystkim przyspieszenie i zwiększenie wydajności degradacji zanieczyszczeń występujących w środowisku poprzez m.in. stymulację rodzimej flory bakteryjnej w wyniku dostarczenia pożywek dla mikroorganizmów oraz tlenu lub też wprowadzenie aktywnych mikroorganizmów zdolnych do rozkładu zanieczyszczeń występujących na danym terenie.

Dzisiejsza bioremediacja inżynieryjna oferuje wiele rozwiązań pozwalających na efektywne prowadzenie remediacji biologicznej, obejmującej zarówno biostymulację jak również bioaugmentację. Coraz częściej stosowane są w tym celu różne substancje organiczne (np. osady ściekowe), sorbenty, preparaty mikrobiologiczne i enzymatyczne, substancje chemiczne pochodzenia naturalnego czy nanocząsteczki. Ważne, aby stosowane substraty czy preparaty nie wpływały niekorzystnie na środowisko i łatwo ulegały biodegradacji. Negatywną stroną w przypadku użycia takich materiałów czy substancji może okazać się nieznaną siłą skutków ich stosowania dla człowieka i środowiska. Stąd też potrzeba wielu lat badań, aby poznać los, transport i trwałość np. sorbentów czy nanocząsteczek w środowisku oraz efekt toksykologiczny na różne ekosystemy, w tym i człowieka.

Techniką wspomagającą bioremediację, wzbudzającą wiele kontrowersji jest inżynieria genetyczna. Ograniczeniem w zastosowaniu inżynierii genetycznej do remediacji są surowe przepisy i względy bezpieczeństwa, ponieważ niesie ona ryzyko

transferu genów z roślin czy mikroorganizmów transgenicznych do środowiska. W związku z tym badania genetyczne nad mikroorganizmami i roślinami zdolnymi do wydajnej bioremediacji przeprowadzane są jedynie w wyspecjalizowanych laboratoriach eksperymentalnych w systemach zamkniętych np. w specjalnych bioreaktorach, co nie do końca odzwierciedla naturalne warunki.

Stosowanie różnych technologii do wspomagania bioremediacji w dalszym ciągu wymaga przeprowadzeniu wielu badań, na skalę większą niż laboratoryjna, i łączenia wiedzy z różnych dyscyplin naukowych takich jak mikrobiologia, ekologia, biochemia, inżynieria biochemiczna i bioprosesowa. Ponadto potrzebne jest wsparcie rządu i skuteczne przepisy na prowadzenie projektów i badań pilotażowych nad skutecznością różnych technik wspomagania oczyszczania biologicznego.

*Praca została sfinansowana ze środków pracy własnej nr MB/WBiIŚ/14/2014.*

#### LITERATURA

- [1] ALCADE M., FERRER M., PLOU F.J., BALLESTEROS A., *Environmental biocatalysis: from remediation with enzymes to novel green processes*, Trends in Biotechnology, 2006, Vol. 24, 281–287.
- [2] AYOTAMUNO J.M. KOGBARA R.B., AGORO O.S., *Biostimulation supplemented with phytoremediation in the reclamation of a petroleum contaminated soil*, World Journal Microbiological Biotechnology, 2009, Vol. 25, 1567–1572.
- [3] CAMEOTRA S.S., *Environmental Nanotechnology: Nanoparticles for Bioremediation of Toxic Pollutants*, Bioremediation Technology, 2010, 348–374.
- [4] COATES J.D., CHAKRABORTY R., MCINERNEY M.J., *Anaerobic benzene biodegradation – a new era*, Research in Microbiology, 2002, Vol. 153, 621–628.
- [5] GESTEL K.V., MERGAERT J., SWINGS J., COOSEMANS J., RYCKEBOER J. *Bioremediation of diesel oil-contaminated soil by composting with biowaste*. Environmental Pollution, 2003, Vol. 125, 361–68.
- [6] GONCIARZ W., *Bakterie w bioremediacji gleby*. Edukacja biologiczna i środowiskowa, 2013, Vol. 3, 17–22.
- [7] <http://www.e-biotechnologia.pl/Artykuly/Biodegradacja/> [data wejścia: 26.02.2015].
- [8] JUWARKAR A.A., SINGH S.K., MUDHOO A., *A comprehensive overview of elements in bioremediation*, Reviews in Environmental Science and Biotechnology, 2010, Vol. 9, 215–288.
- [9] KALANTARY R.R., MOHSENI-BANDPI A., ESRAFILI A., NASSERI S., ASHMAGH F.R., JORFI S., JA'FARI M., *Effectiveness of biostimulation through nutrient content on the bioremediation of phenanthrene contaminated soil*, Journal of Environmental Health Science & Engineering, 2014, Vol. 12, 143.
- [10] KANG J.W., *Removing environmental organic pollutants with bioremediation and phytoremediation*, Biotechnology Letters, 2014, Vol. 36, 1129–1139.
- [11] KOŁWZAN B., *Ocena przydatności inokulantów do bioremediacji gleby zanieczyszczonej produktami naftowymi*, Ochrona Środowiska, 2008, Vol. 30, No. 4, 3–14.
- [12] ŁUKSA A., MENDRYCKA M., STAWARZ M., *Bioremediacja gleb zaolejonych z wykorzystaniem sorbentów*, Nafta – Gaz, 2010, No. 9, 810–818.

- [13] MALEPSZY S. (red.), *Biotechnologia roślin*, PWN, Warszawa 2009, 579–605.
- [14] MARCHUT-MIKOŁAJCZYK O., KWAPISZ E., ANTCZAK T., *Enzymatyczna bioremediacja ksenobiotyków*, Inżynieria i Ochrona Środowiska, 2013, Vol. 16, No. 1, 39–55.
- [15] MILLER U., SÓWKA I., SKRĘTOWICZ M., *Zastosowanie surfaktantów w biotechnologii środowiska*, [w] Interdyscyplinarne zagadnienia w inżynierii i ochronie środowiska, pod red. T.M. TRACZEWSKIEJ i B. KAŻMIERCZAKA, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2014, 564–570.
- [16] MROZIK A., PIOTROWSKA-SEGET Z., ŁABUŻEK S., *Bacteria in bioremediation of hydrocarbon-contaminated environments*, Postępy Microbiologiczne, 2005, Vol. 44, No. 3, 227–238.
- [17] MUKHERJEE K., SAHA R., GHOSH A., GHOSH S.K., MAJI P.K., SAHA B., *Surfactant-assisted bioremediation of hexavalent chromium by use of an aqueous extract of sugarcane bagasse*, Research on Chemical Intermediates, 2014, Vol. 40, 1727–1734.
- [18] PODSIADŁO Ł., KRZYŚKO-ŁUPICKA T., *Techniki bioremediacji substancji ropopochodnych i metody oceny ich efektywności*, Inżynieria i Ochrona Środowiska, 2013, Vol. 16, No. 4, 459–476.
- [19] RAYU S., KARPOZAUS D.G., SINGH B.K., *Emerging technologies in bioremediation: constraints and opportunities*, Biodegradation, 2012, Vol. 23, 917–926.
- [20] RUBILAR O., TORTILLA G., CEA M., ACEVEDO F., BUSTAMANTE M., GIANFREDA L., DIEZ M.C., *Bioremediation of a Chilean Andisol contaminated with pentachlorophenol (PCP) by solid substrate cultures of white-rot fungi*, Biodegradation, 2011, Vol. 22, 31–41.
- [21] SCOTT C., PANDEY G., HARTLEY C.J., JACKSON C.J. CHEESMAN M.J., TAYLOR M.C., PANDEY R., KHURANA J.L., TEESE M., COPPIN C.W., WEIR K.M., JAIN R.K., LAL R., RUSSEL R.J., OAKESHOTT J.G., *The enzymatic basis for pesticide bioremediation*, Indian Journal of Microbiology, 2008, Vol. 48, 65–79.
- [22] SEJA KOVA' Z., DERCOVA' K., TO' THOVA L., *Biodegradation and ecotoxicity of soil contaminated by pentachlorophenol applying bioaugmentation and addition of sorbents*, World Journal of Microbiology and Biotechnology, 2009, Vol. 25, 243–252.
- [23] SEMENYUK N.N., YATSENKO V.S., STRIJAKOVA E.R., FILONOV A.E., PETRIKOV K.V., ZAVGORODNYAYA YU.A., VASILYEVA G.K., *Effect of Activated Charcoal on Bioremediation of Diesel Fuel Contaminated Soil*, Microbiology, 2014, Vol. 83, No. 5, 589–598.
- [24] SINGH A., KUHAD R.C., WARD O.P., *Biological remediation of soil: an overview of global market and available technologies*, Soil Biology. Advances in Applied of Bioremediation, 2009, 1–20.
- [25] WOŁEJKO E., WYDRO U., BUTAREWICZ A., ŁOBODA T., *Effects of sewage sludge on the accumulation of heavy metals in soil and in mixtures of lawn grasses*, Environment Protection Engineering, 2013, Vol. 39, No. 2, 67–76.
- [26] WYDRO U., WOŁEJKO E., BUTAREWICZ A., ŁOBODA T., *Warunki i możliwości wykorzystania komunalnych osadów ściekowych do nawożenia trawników miejskich*, [w] Interdyscyplinarne zagadnienia w inżynierii i ochronie środowiska, pod red. T.M. TRACZEWSKIEJ i B. KAŻMIERCZAKA, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2014, T. 4, 1014–1023.
- [27] ZAIDI A., WANI P.A., KHAN M.S., *Bioremediation: A Natural Method for the Management of Polluted Environment*, Toxicity of Heavy Metals to Legumes and Bioremediation, 2012, 101–114.

## ASSISTANCE BIOREMEDIATION PROCESS OF CONTAMINATED SOILS

The aim of this paper was to present possibilities of using of different substrates to assist in the bioremediation of soils contaminated with organic substances, pesticides and heavy metals. Drew attention to the benefits and limitations of using different substances or preparations for bioremediation and phytoremediation of soils. Have been taken on the use of genetic engineering as a tool to obtain microorganisms and plants capable of efficient degradation of pollutants and pointed to the risks that entails the introduction of transgenic plants and microorganisms into the environment.





Wydawnictwa Politechniki Wrocławskiej są do nabycia w księgarni,  
plac Grunwaldzki 13, 50-377 Wrocław, budynek D-1 PWr., tel. 71 320 29 35  
Prowadzimy sprzedaż wysyłkową: [zamawianie.ksiazek@pwr.wroc.pl](mailto:zamawianie.ksiazek@pwr.wroc.pl)

ISBN 978-83-7493-890-7