

POLITECHNIKA BIAŁOSTOCKA
WYDZIAŁ BUDOWNICTWA
I INŻYNIERII ŚRODOWISKA



POLSKIE ZRZESZENIE INŻYNIERÓW
I TECHNIKÓW SANITARNYCH



MONOGRAFIE

„INŻYNIERIA ŚRODOWISKA – MŁODYM OKIEM”

TOM 21

ŚCIEKI I OSADY ŚCIEKOWE

pod redakcją
Iwony Skoczko
Janiny Piekutin
Iwony Barszczewskiej
Natalii Woronieckiej



Białystok 2016

POLITECHNIKA BIAŁOSTOCKA
WYDZIAŁ BUDOWNICTWA
I INŻYNIERII ŚRODOWISKA



POLSKIE ZRZESZENIE INŻYNIERÓW
I TECHNIKÓW SANITARNYCH



MONOGRAFIE

TOM 21

ŚCIEKI I OSADY ŚCIEKOWE

MONOGRAFIE

TOM 21

*Patronat
Rektora Politechniki Białostockiej
prof. dr hab. inż. Lecha Dzieńsi*

*Wydział Budownictwa
i Inżynierii Środowiska
Politechniki Białostockiej*



*Honorowy Patronat
Prezydenta
Miasta Białegostoku*

**Publikacja dofinansowana przez
Wojewódzki Fundusz Ochrony Środowiska
i Gospodarki Wodnej w Białymstoku**



Wojewódzki Fundusz
Ochrony Środowiska
i Gospodarki Wodnej
w Białymstoku

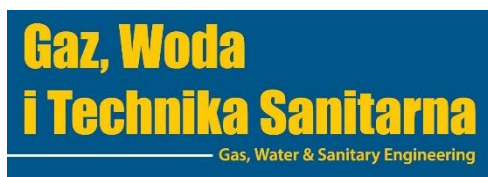
www.wfosigw.bialystok.pl

Serdecznie dziękujemy za pomoc w organizacji uroczystości
i wydaniu niniejszej publikacji.

Patronaty medialne:



POLSKI
instalator



INŻYNIERIA ŚRODOWISKA – MŁODYM OKIEM

TOM 21

ŚCIEKI I OSADY ŚCIEKOWE

**pod redakcją
Iwony Skoczko
Janiny Piekutin
Iwony Barszczewskiej
Natalii Woronieckiej**

Oficyna Wydawnicza Politechniki Białostockiej
Białystok 2016

Redaktor tomu:

Iwona Skoczko
Janina Piekutin
Iwona Barszczewska
Natalia Woroniecka

Zespół redakcyjny:

Iwona Skoczko – Redaktor Naczelny
Janina Piekutin – Redaktor Naczelny
Iwona Barszczewska – skład monografii
Natalia Woroniecka – skład monografii

Redakcja językowa: Autorzy**Recenzenci monografii:**

dr hab. inż. Jacek Piekarski, prof. PK
dr inż. Elżbieta Grygorczuk-Petersons

Zespół naukowy:

dr hab. inż. Iwona Skoczko – Politechnika Białostocka
prof. dr hab. inż. Józefa Wiater – Politechnika Białostocka
prof. dr hab. inż. Rafał Miłaszewski – Politechnika Białostocka
prof. Aleksey Ternovtsev – Kijowski Narodowy Uniwersytet Budownictwa i Architektury
prof. Dmitry Spitsov – Moskiewski Państwowy Uniwersytet Budownictwa
prof. Javier Bayo – Uniwersytet Techniczny Cartagena
dr hab. inż. Mariusz Dudziak – Politechnika Śląska
dr hab. Aneta Dorota Petelska – Uniwersytet w Białymstoku
dr hab. Izabella Jastrzębska – Uniwersytet w Białymstoku
dr hab. Zenon Łotowski – Uniwersytet w Białymstoku
dr hab. inż. Jacek Piekarski, prof. PK – Politechnika Koszalińska
dr hab. inż. Urszula Filipkowska, prof. UWM – Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie
dr hab. inż. Katarzyna Ignatowicz – Politechnika Białostocka
dr hab. inż. Sławomir Obidziński – Politechnika Białostocka
dr n. tech. Janina Piekutin – Politechnika Białostocka
dr n. tech. Joanna Szczukowska – Politechnika Białostocka
dr inż. Katarzyna Gładyszewska-Fiedoruk – Politechnika Białostocka
dr inż. Anna Siemieniuk – Politechnika Białostocka
dr inż. Elżbieta Grygorczuk-Petersons – Politechnika Białostocka
dr inż. Dariusz Andraka – Politechnika Białostocka
dr inż. Jacek Leszczyński – Politechnika Białostocka

Wszystkie zamieszczone w monografii prace są recenzowane

Copyright by Politechnika Białostocka, Białystok 2016

ISBN 978-83-62582-88-4

Publikacja nie może być w jakikolwiek sposób powielana i rozpowszechniana
bez pisemnej zgody posiadacza praw autorskich

Oficyna Wydawnicza Politechniki Białostockiej

Polskie Zrzeszenie Techników i Inżynierów Sanitarnych Oddział w Białymstoku
ul. M. C. Skłodowskiej 2, 15-950 Białystok
Tel.: 85 744 31 00
e-mail: konferencjapzits@gmail.com
www.pzits.bialystok.pl

SPIS TREŚCI

Wykorzystanie hydrofitowej metody oczyszczania wód z substancji biogennych na przykładzie tataraku zwyczajnego (<i>Acorus calamus L.</i>)	9
Agnieszka Brygider	
Eliminacja wybranych ksenoestrogenów i estrogenów z odpływu z oczyszczalni ścieków komunalnych	33
mgr inż. Edyta Burdzik-Niemiec, dr hab. inż. Mariusz Dudziak prof. nzw. w Pol. Śl.	
Biosorpcja metali ciężkich ze ścieków.....	75
Kamil Filipek, Katarzyna Czerewko, Anna Gal	
Technologia złoża ruchomego jako przyszłość w modernizacji oczyszczalni ścieków w Polsce	103
inż. Magdalena Litwińska, dr inż. Dobrochna Ginter-Kramarczyk, dr inż. Izabela Kruszelnicka	
Wpływ osadu ściekowego na zawartość chlorofilu w trawach miejskich.....	126
inż. Ewelina Łapińska, dr inż. Elżbieta Wołejko, mgr inż. Urszula Wydro, dr inż. Joanna Struk-Sokołowska, dr n. tech. Janina Piekutin, prof. dr hab. Tadeusz Łoboda	
Problematyka przydomowych oczyszczalni ścieków na terenach wiejskich	152
mgr inż. Katarzyna Oszczapińska, dr hab. inż. Iwona Skoczko	
Ocena mikrobiologiczna osadów ściekowych z przeznaczeniem na nawóz organiczny	179
dr inż. Dorota Dec, mgr inż. Magdalena Joka, Izabela Pryzmont, Emilia Rząca, Anna Rochalska, Agnieszka Misiewicz	
Badanie wpływu promieniowania UV na trwałość estru 2-etyloheksylowego kwasu 4-metoksycynamonowego w obecności alkoholi i amin.....	204
mgr inż. Waldemar Studziński, mgr inż. Milena Piętka	
Oddziaływanie produkcji zwierzęcej na środowisko	227
Paulina Widz, Ewa Ciebień, Adam Widz, Remigiusz Soćko, Szczepan Jakubaszek, Piotr Stanek	

Wpływ osadu ściekowego na aktywność bakterii biorących udział w przemianach związków bezazotowych w glebie	260
inż. Aneta Laszczkowska, mgr inż. Urszula Wydro, dr inż. Elżbieta Wołejko, prof. dr hab. Tadeusz Łoboda	
Zmiany w stężeniu związków azotu w reaktorze porcjowym SBR oczyszczającym ścieki mleczarskie	291
mgr inż. Radosław Żyłka	

Agnieszka Brygider¹⁾

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Biologii

Zakład Hydrobiologii

ul. Umultowska 89, 61-614 Poznań

¹⁾a_brygider@o2.pl

Wykorzystanie hydrofitowej metody oczyszczania wód z substancji biogenych na przykładzie tataraku zwyczajnego (*Acorus calamus* L.)

*Application of wetland system using Acorus calamus (L.) for nutrients
removal in wastewater treatment*

Słowa kluczowe: *hydrofitowa metoda oczyszczania wód, rośliny hydrofitowe, substancje biogenne, Acorus calamus*

Keywords: *wetland method of purifying water, wetland plants, nutrients*

Streszczenie: Metoda hydrofitowa to jedna z alternatywnych metod usuwania z wód substancji biogenych. Polega ona na oczyszczaniu biologicznym wód dzięki obecności roślin hydrofitowych wraz z współwystępującymi mikroorganizmami.

Rośliny hydrofitowe, charakteryzują się zdolnością do akumulowania substancji biogenych, takich jak fosfor czy azot, w swoich tkankach. Ilości pobranych substancji zależą od wielu czynników, między innymi od kondycji rośliny, gatunku czy, tempa wzrostu. Rośliny te charakteryzuje też wiele innych cech, które pozwalają na ich zastosowanie w hydrofitowych oczyszczalniach wód i ścieków. Należą do nich przede wszystkim wysoka odporność na wysokie stężenia zanieczyszczeń, szybki wzrost oraz wysoka produkcja biomasy. Rozwijając się na odpowiednich złożach czy, na filtrach gruntowych, umożliwiają przepływ pionowy lub poziomy wód podlegających oczyszczaniu. W naturalnych ekosystemach wodnych roślinność hydrofitowa funkcjonuje jako naturalny filtr wychwytyjący substancje biogenne, które kumulowane są w tkankach roślin.

Najczęściej wykorzystywaną rośliną hydrofitową w tej metodzie oczyszczania wód, jest trzcina pospolita (*Phragmites australis* Cav.). Innymi roślinami wykorzystywanymi w tej metodzie są pałka szerokolistna (*Typha latifolia* L.), rzęsa wodna (*Lemna*, np. *Lemna minor* L.) oraz tatarak zwyczajny (*Acorus calamus* L.).

Celem badań było określenie wydajności usuwania związków fosforu, w oczyszczalni hydrofitowej z wykorzystaniem tataraku zwyczajnego (*Acorus calamus* L.) oraz określenie wpływu sezonowości na efektywność oczyszczania wody z tych związków.

1. Wstęp

Rośliny hydrofitowe to rośliny makroskopowe, których naturalnym siedliskiem są tereny podmokłe, cieki oraz zbiorniki wodne. Charakteryzują się zdolnością do akumulowania w wysokim stopniu substancji biogennych. Są to przede wszystkim azot i fosfor, które przedostają się do wód powierzchniowych z terenów intensywnie wykorzystywanych rolniczo, z terenów przemysłowych, wskutek nieprawidłowego oczyszczania i odprowadzania ścieków bytowych, za sprawą turystyki i rekreacji wodnej oraz na skutek wzrostu erozji w zlewni [1, 2].

Nadmiar biogenów w wodach może spowodować przyspieszenie procesu eutrofizacji. Sam proces jest procesem naturalnym, jednak działalność antropogeniczna go przyspiesza i jest najbardziej rozpowszechnionym skutkiem zakłócenia funkcjonowania ekosystemów wodnych.

Rośliny hydrofitowe mają niebagatelne znaczenie w oczyszczaniu wód powierzchniowych, spełniając rolę w ochronie wód przed nadmiarem substancji biogennych.

Celem badań było określenie wydajności usuwania związków

fosforu, w oczyszczalni hydrofitowej z wykorzystaniem tataraku zwyczajnego (*Acorus calamus* L.). Dodatkowo zostanie zbadany wpływ sezonowości na efektywność oczyszczania wody ze związków fosforu.

1.1. Znaczenie roślin hydrofitowych

Rośliny hydrofitowe pełnią znaczącą rolę w środowisku przyrodniczym zapewniając prawidłowe funkcjonowanie ekosystemów wodnych. Między innymi tworząc strefy buforowe w strefach ekotonowych wokół zbiorników zabezpieczają je przed przyspieszeniem procesu eutrofizacji oraz wpływają na obieg pierwiastków biogenych w wodach powierzchniowych.

1.1.1. Znaczenie roślin hydrofitowych w krążeniu pierwiastków biogenych w zbiornikach wodnych

Dzięki hydromakrofitom, zachodzi swego rodzaju równowaga w ekosystemach wodnych. Duże ilości pierwiastków biogenych wychwytywana jest przez makrofity wodne i tym samym woda jest oczyszczana.

W okresie zamierania roślin, po zakończeniu sezonu wegetacyjnego, część pierwiastków może zostać uwolniona z obumierających części roślin zanurzonych. Ilości te są jednak zależne od gatunku oraz od warunków środowiskowych. Natomiast ilości biogenów uwalniane przyżyciowo są często nieznaczące. Większość pobranych substancji biogenych w okresie sezonu wegetacyjnego jest trwale zakumulowana, przez co stężenie biogenów w wodzie dostępnych dla organizmów planktonowych jest obniżone, co ogranicza ich rozwój, a woda, staje się coraz to bardziej przezroczysta, wolna od zakwitów.

1.1.2. Znaczenie roślin hydrofitowych w zabezpieczaniu wód przed nadmiarem substancji biogenych

Makrofity wodne pobierają z wód między innymi takie substancje biogenne jak: azot, fosfor, potas, sód. To, w jakich ilościach rośliny pobierają biogeny, zależy od gatunku, np. najwięcej azotu akumuluje manna mielec (*Glyceria Maxima* L.), fosforu i potasu – tatarak zwyczajny (*Acorus calamus* L.), sodu – pałka szerokolistna (*Typha latifolia* L.), a także zależy od części rośliny (liście, łodygi, kłacza, korzenia), tempa wzrostu, zakresu tolerancji ekologicznej wobec różnych związków i od ogólnej kondycji rośliny [3].

System kłaczy i korzeni hydrofitów wywiera korzystny wpływ na równomierne przesączanie ścieków. Kłacza i korzenie, które nawet ulegają rozkładowi, przez pozostawianie cylindrycznych przestrzeni i kanalików, powodują zwiększenie i stabilizację przewodności hydraulicznej złoża [3]. Dzięki powstawaniu cylindrycznych powierzchni i kanalików, tworzą się środowiska dla bytowania mikroorganizmów heterotroficznych, biorących aktywny udział w biologicznym oczyszczaniu wód i ścieków [3].

Rozbudowany system kłaczy i korzeni hydrofitów powoduje ich intensywny wzrost [3]. Duży przyrost biomasy związany jest z intensywną transpiracją wody z systemu do atmosfery, a także z akumulacją azotu i fosforu w tkankach roślin hydrofitowych [4]. Kiedy nastąpi duży przyrost biomasy, rośliny można usuwać, wycinać, kosić ze zbiorników wodnych lub z ich brzegów w celu rekultywacji tych zbiorników. Wykoszenie nadziemnych części roślin może powodować usunięcie do 20% ładunku azotu i do 10% ładunku fosforu, doprowadzanych do danej oczyszczalni [5]. Pozwala to na oczyszczenie

zbiornika wodnego z nadmiaru substancji biogennych, które zakumulowały się w roślinach oraz w szerszym pojęciu na monitoring stanu czystości wód.

Rośliny hydrofitowe mają zdolność do pobierania i akumulowania w swoich tkankach również metali ciężkich. Część z nich, np. miedź i cynk, są potrzebne do rozwoju roślin [3]. Ale zdecydowana większość metali ciężkich, jakie stwierdzono w roślinach wodnych, to np. ołów, kadm, molibden i nikiel, które nie biorą udziału w metabolizmie roślin [3].

1.1.3. Znaczenie roślin hydrofitowych w funkcjonowaniu ekosystemów wodnych

Spadek liczebności makrofitów wodnych może prowadzić do nadmiernego rozwoju fitoplanktonu, gdyż hydrofity konkurują z fitoplanktonem o zasoby pokarmowe w postaci substancji biogennych. Zubożenie roślinności szuwarowej i zanurzonej może prowadzić do masowego rozwoju fitoplanktonu, a nawet do zakwitów. Rośliny hydrofitowe ponadto stanowią istotne refugium dla zooplanktonu umożliwiającego ukrywanie się przed rybami planktonożernymi. W konsekwencji rośliny pośrednio przyczyniają się do zwiększenia liczebności zooplanktonu, co dodatkowo ogranicza liczebność fitoplanktonu [6].

Zgodnie z teorią alternatywnych stanów stabilnych, wraz ze wzrostem stężenia biogenów wzrasta biomasa glonów i sinic planktonowych, a tym samym mętność wody. Dlatego ważne jest, aby w zbiorniku była odpowiednia liczebność hydromakrofitów,

wychwytyjąca i akumulująca pierwiastki biogenne, zapewniająca równowagę w ekosystemie wodnym.

1.2. Pierwiastki biogenne

Pierwiastki biogenne, do których należą azot i fosfor, są kluczowymi pierwiastkami decydującymi o trofii wód. Fosfor występuje w ekosystemach wodnych w mniejszej ilości. Kiedy następuje deficyt fosforu, produkcja pierwotna, może ulegać zahamowaniu, a więc pierwiastkowi temu przypisuje się funkcję limitującą produkcję pierwotną [6].

Pierwiastki biofilne także biorą udział w obiegu materii, np. w ekosystemach jeziornych. Dzięki obiegowi materii jest zachowana równowaga w przyrodzie. Działają jednocześnie procesy biologiczne jak i geochemiczne, dlatego mówi się o tzw. cyklach biogeochemicznych, wyżej wymienianych, pierwiastków, które są wzajemnie sprzężone [1].

Przeważającą ilościowo formą azotu w ekosystemie wodnym, jest azot atmosferyczny, jednak ma on jedynie sezonowe znaczenie. Najważniejszych źródłami azotu nieorganicznego przyswajanego przez rośliny są azotyny, azotany i amoniak, które dostają się do zbiorników wraz z opadami atmosferycznymi, dopływami powierzchniowymi i wodą gruntową [1]. W procesie rozkładu materii organicznej, zwaną amonifikacją, uwalnia się amoniak. Źródłem rozpuszczonego azotu organicznego jest również pula tego związku wydalana przez organizmy oraz rozkład detrytus [1].

Formą fosforu, która dominuje w wodnych ekosystemach są reszty kwasu fosforowego PO_4^{3-} , czyli ortofosforany. W zbiornikach wodnych, które nie są obciążone dopływem zewnętrznym fosforanów, trafia

znacznie mniejszy zewnętrzny ładunek fosforu niż azotu, dlatego w takich zbiornikach fosfor będzie czynnikiem limitującym produkcję pierwotną, częściej niż azot [1]. Istnieją frakcje rozpuszczonego reaktywnego fosforu (SRP, ang. *soluble reactive phosphorus*), frakcja rozpuszczonego fosforu całkowitego (TDP, ang. *total dissolved phosphorus*) oraz fosfor całkowity $P_{\text{całk.}}$ (TP, ang. *total phosphorus*) [1]. W jeziorach stratyfikowanych obserwuje się spadek koncentracji fosforu całkowitego w czasie stagnacji letniej, poprzez sedymentację, natomiast jesienią, kiedy następuje miksja wód, ponownie wzrasta stężenie fosforu całkowitego w wyższych warstwach wody, także w epilimnionie [1]. Obieg fosforu uznawany jest jako najszybszy obieg materii.

Najczęściej wykorzystywaną rośliną hydrofitową w tej metodzie oczyszczania wód, jest trzcina pospolita (*Phragmites australis* L.), która ze względu na rozbudowany system kłaczy i korzeni umożliwia rozwój mikroorganizmów biorących aktywny udział w oczyszczaniu ścieków. Innymi roślinami wykorzystywanymi w tej metodzie są pałka szerokolistna (*Typha latifolia* L.), rzęsa wodna (*Lemna*, np. *Lemna minor* L.) oraz tatarak zwyczajny (*Acorus calamus* L.). [7]

1.2.1. Konsekwencje wzrostu trofii zbiornika wodnego

Antropopresja przyczynia się do wzrastającego stężenia substancji biogennych w wodach powierzchniowych. Przez nadmiar biogenów, następuje wzrost trofii zbiornika wodnego, przyspieszony zostaje proces eutrofizacji. W konsekwencji spada przezroczystość, a tym samym atrakcyjność zbiornika wodnego. Następuje pogorszenie warunków życia niektórych organizmów żywych, czego rezultatem może być spadek bioróżnorodności organizmów. Następuje spadek liczebności

zanurzonych roślin makrofitowych, przez pogorszenie się warunków świetlnych. Mogą również pojawić się warunki beztlenowe w strefach przydennych.

1.3. Oczyszczalnie hydrofitowe

Systemy hydrofitowe są stosowane przede wszystkim na terenach wiejskich lub na terenach zurbanizowanych, lecz o małej gęstości zabudowań, gdy nie ma możliwości użytkowania innych konwencjonalnych rozwiązań oczyszczania wód i ścieków [3,7]. W Polsce systemy hydrofitowe pojawiły się w latach osiemdziesiątych, z kolei budowa i oddanie do eksploatacji kilkadziesiąt takiego typu obiektów datuje się na lata dziewięćdziesiąte [3]. Systemy hydrofitowe stosowane są w II oraz III stopniu oczyszczania wód i ścieków. Ścieki, które doprowadzane są do tych oczyszczalni, muszą podlegać wstępnemu oczyszczeniu, najczęściej w osadnikach gnilnych lub osadnikach Imhoffa.

Do prawidłowego funkcjonowania oczyszczalni hydrofitowych niezbędna jest obecność roślin hydrofitowych, których szybki przyrost gwarantuje użyteczność. Odpowiednie złoża, zasiedlone roślinami hydrofitowymi, oczyszczają wodę i ścieki przy pomocy filtrów z poziomym przepływem i pionowym przepływem. Filtry z poziomym przepływem są bardzo rozpowszechnione w ramach oczyszczania ścieków pochodzenia rolniczego, z odcieków. W filtrach z poziomym przepływem ścieków następuje przepływ z jednego do drugiego końca oczyszczalni hydrofitowej [8]. W filtrach z pionowym przepływem ścieków następuje przepływ ścieków przez filtr gruntowy, a więc do dna z części powierzchniowej [9]. Filtry z poziomym przepływem ponadto

charakteryzują się długim czasem retencji hydraulicznej, a z kolei filtry z pionowym przepływem – krótkim czasem retencji hydraulicznej [10].

Hydrofitowa metoda oczyszczania wód i ścieków polega na wykorzystaniu procesów biologicznych i chemicznych. Procesy biologiczne, które zachodzą dzięki obecności mikroorganizmów heterotroficznych i bytowaniu hydrofitów oraz procesy sorpcji, asymilacji i chemicznych reakcji utleniająco-redukujących umożliwiają w znacznym stopniu oczyszczenie wód i ścieków [11]. W oczyszczalniach hydrofitowych usuwane są zanieczyszczenia w postaci rozpuszczonych związków chemicznych, substancji biogennych między innymi takich jak rozpuszczone związki azotu i rozpuszczone związki fosforu.

Na funkcjonowanie hydrofitowych oczyszczalni, duży wpływ mają pory roku. W okresie zimowym, praca oczyszczalni jest całkowicie wyłączona, ze względu na niskie temperatury, obecność przymrozków i mrozów, rośliny wtedy obumierają. Na wiosnę systemy mogą znów funkcjonować, kiedy rośliny się odrodzą. Późna wiosna i lato uznawane są w literaturze, jako okres wegetacji, choć dokładny okres wegetacji zależy od gatunku rośliny hydrofitowej. Rośliny wtedy intensywnie wzrastają, jednocześnie akumulując substancje biogenne, których część i tak jest niezbędne do wzrostu roślin.

Oczyszczalnie hydrofitowe posiadają wiele zalet, przemawiających, nad wyborem właśnie tego rodzaju oczyszczania wód i ścieków. Z pewnością należą do nich łatwa i prosta obsługa, odporność na nierównomierny dopływ zanieczyszczeń, niski koszt eksploatacji w porównaniu z urządzeniami konkurencyjnymi, łatwe wkomponowanie w krajobraz, nie wytwarzanie wtórnych osadów ściekowych oraz

umożliwianie oczyszczania z wód i ścieków substancji biogennych jak i metali ciężkich [3].

Poza licznymi zaletami należy wymienić także wady: zapotrzebowanie większego terenu przeznaczonego na oczyszczalnię, a także długi okres (nawet do 3 lat), który umożliwi pełny rozwój ryzosfery, strefy korzeniowej [3]. Ale największą wadą systemów hydrofitowych jest to, że nie mogą one funkcjonować cały rok, w zimie następuje zatrzymanie oczyszczania i dopiero na wiosnę ponawiają swoją działalność.

1.4. Mechanizmy usuwania fosforu w oczyszczalniach hydrofitowych

Fosfor występuje w wodach i ściekach zazwyczaj w postaci ortofosforanów, polifosforanów, a także w formie fosforu organicznego. Fosfor w oczyszczalniach hydrofitowych może być usuwany na dwa sposoby, w procesach biotycznych i abiotycznych. Procesy biotyczne to procesy zachodzące z udziałem fauny i flory, polegają one na usuwaniu związków fosforu poprzez pochłanianie przez rośliny wyższe, przez organizmy planktonowe, organizmy peryfitonowe i mikroorganizmy oraz poprzez mineralizację biomasy i fosforu organicznego, który znajduje się w złożu roślinnym [12; 13]. Do procesów abiotycznych natomiast należą takie procesy mechaniczne, fizyczne i chemiczne jak sedimentacja, strącanie, sorpcja oraz procesy wymiany [13].

Fosfor usuwany w systemach hydrofitowych w postaciach ortofosforanów, polifosforanów i organicznych związkach fosforu, w wyniku wytrącania nierozpuszczalnych fosforanów z jonami Fe^{3+} , Ca^{2+}

i Al^{3+} , sorbowane przez cząsteczki torfu, ilu oraz wodorotlenków i tlenków glinu i żelaza [12].

Skuteczność usuwania związków fosforu zależy od wielu czynników, przede wszystkim zależne jest od czynników środowiskowych, jak na przykład temperatura i ewapotranspiracja, a także od parametrów oczyszczalni. Usuwanie związków fosforu zależy również od składu ścieków surowych, doprowadzanych do oczyszczalni [11]. Ponadto efektywność usuwania związków fosforu zależy od pory roku, co zostało wykazane w niniejszej pracy.

1.5. Zastosowanie hydrofitów w oczyszczalniach hydrofitowych

Rośliny znajdujące zastosowanie w oczyszczalniach hydrofitowych, charakteryzują się, poza zdolnością do wychwytywania poprzez system kłączy i korzeni, a następnie efektywną akumulację w nadziemnych częściach roślin związków biogenych, wysoką odpornością na wysokie stężenia zanieczyszczeń, szybkim wzrostem oraz wysoką produkcją biomasy. Ponadto dobrze rozwinięty system kłączy i korzeni pozwala na szybki przyrost biomasy, dzięki efektywnej kumulacji biogenów [14], a także korzystnie wpływa na równomierne rozsączanie ścieków [5]. W tym systemie rozwija się środowisko idealne dla bytowania mikroorganizmów, biorących udział w oczyszczaniu wód [15]. Taki dobrze rozwinięty system kłączy i korzeni także pozwala na intensywny wzrost [4].

Hydrofity charakteryzują się obecnością w łodygach i liściach porowatej tkanki powietrznej, zwanej aerenchymą, dzięki której dostarczany jest tlen do części podziemnych rośliny [16]. Dopływający tlen z powietrza atmosferycznego przez aerenchymę do części

podziemnej roślin tworzy lokalne mikrosfery tlenowe z O_2 [14], dookoła kłączy i korzeni, otoczone mikrosferami niedotlenionymi z obecnością NO_3 , a po nich znajduje się mikrosfera redukcyjna, bez O_2 i NO_3 [3]. Dzięki temu powstają warunki do bytowania oraz rozwoju mikroorganizmów, które biorą udział w biochemicznych przemianach z doprowadzanych zanieczyszczeń [3]. Z mikroorganizmów są to bakterie, pierwotniaki, glony, grzyby, a ich różnorodność jest także czynnikiem decydującym o skuteczności oczyszczania wód i ścieków [16].

Przykładami roślin hydrofitowych, znajdujących zastosowania w metodzie hydrofitowej oczyszczania wód i ścieków, są: trzcina pospolita (*Phragmites Australis* L.), pałka szerokolistna (*Typha latifolia* L.), rzęsa drobna (*Lemna minor* L.), kosaciec żółty *Iris pseudacorus* oraz tatarak zwyczajny (*Acorus calamus* L.) [7].

1.6. Tatarak zwyczajny (*Acorus calamus* L.)

Tatarak zwyczajny (*Acorus calamus* L.), należący do obrazkowatych *Araceae*, tworzy fitocenozy zespołu *Acoretum calami*, którego jest charakterystycznym gatunkiem. Jest to gatunek obcy, zawleczony z Azji Południowo-Wschodniej w XVI wieku [17].

Tatarak jest byliną o grubym do 3 cm szerokości, walcowatym i aromatycznym kłacu. Łodyga jest trójkanciasta, liście mieczowate i zaostrome długości do 1,2 m, kwiaty typu kolba o długości 6-10 cm. Roślina może osiągnąć wysokość do 1,5 m. W Polsce kwitnie w miesiącach czerwiec, lipiec, nie wykształcając owoców [17].

Roślina charakteryzuje się szeroką amplitudą ekologiczną. Występuje pospolicie na terenie kraju. Rośnie nad brzegami zbiorników

wodnych takich jak jeziora, stawy, starorzecza, zbiorniki astatyczne, nad brzegami wolno płynących rzek, kanałów, także w gliniankach i w rowach.

Tatarak zwyczajny znany jest z wysokiej akumulacji substancji biogennych, zwłaszcza fosforu [18]. Wytrzymałość tataraku na wysoki poziom stężeń zanieczyszczeń i odporność na mróz, sprawia, że w oczyszczalniach hydrofitowych w efektywny sposób spełnia swoją rolę.

2. Teren i metodyka badań

Na potrzeby badań została zbudowana, w przydomowym ogródku, minioczyszczalnia hydrofitowa, w której posadzono tatarak zwyczajny (*Acorus calamus* L.). Proces przygotowawczy minioczyszczalnię rozpoczął się od pozyskania tataraku wraz z kłączami, korzeniami i z płatem ziemi, z naturalnego siedliska. Wywiercono 7 otworów o średnicy 4-5 mm w wiadrze o pojemności 10 litrów i dno wyłożono piaskiem. Wykopano wgłębienie w ziemi, do którego włożono dużą miednicę o pojemności 50 litrów. Do miednicy znajdującej się w ziemi wsadzono wiadro wypełnione tatarakiem i uzupełnionym ziemią uniwersalną. Dużą miednicę napełniono wodą tak, aby poziom wody był nieco mniejszy i by woda nie wylewała się. A wiadro z roślinami umieszczone było tak, żeby wystawało ponad poziom wody.

W ten sposób powstała minioczyszczalnia, która funkcjonowała począwszy od dnia 19.07.2014 do dnia 14.05.2015 r.



Rysunek 1. Minioocyszczalnia z tatarakiem zwyczajnym (*Acorus calamus* L.), zbudowana na potrzeby badań

Źródło: fot. Agnieszka Brygider

W hodowli wykorzystano nawóz ogrodniczy „Florovit”, w celu wprowadzenia substancji biogenych. Nawóz, zgodnie z instrukcją był rozcieńczany z wodą i następnie wprowadzany do wiadra z roślinami. Codziennie od dnia skonstruowania oczyszczalni zasilano rośliny, 0,5 l sporządzonego wcześniej roztworu. Następował przepływ wody z biogenami przez grunt z systemem kłączy i korzeni roślin, następnie przez wydrążone otwory część wody z biogenami, którą rośliny nie pochłonęły, przedostawała się do miednicy, czyli do zbiornika głównego.

Raz w tygodniu pobierano próbkę (pojemnik o pojemności 100 ml) wody ze zbiornika głównego. Są to próbki wody oczyszczonej nadmiernej ilości związków fosforu, który został przepuszczony przez system kłączy i korzeni roślin. Próbkę została pobrana to po, by następnie można było sprawdzić, jaka ilość związków fosforu zostaje

wbudowywana w tkanki roślin, a jaka część tych związków przedostaje się do wody.

Próbki przechowywane były w lodówce, szczelnie zamknięte i opisane, tak, by były osłonięte od światła i by w niskiej temperaturze nic się nie namnożyło.

Analizowanie próbek odbywało się dwukrotnie, próbki z jesieni, następnie próbki z wiosny i lata. Wyliczono stężenie nawozu, którym zasilana była minioczyszczalnia w substancje biogenne. Stężenie to wynosiło 4 mg PO_4/l .

Przed wykonaniem analiz próbki zostały odpowiednio przygotowane. Próbka o objętości 100 ml została odparowana do sucha. Spalano ją w piecu muflowym w temperaturze 550°C i prażono przez 1 godzinę. Po wystudzeniu do parownicy dodano 1 ml HCL w proporcji 1:1, zwilżając ścianki naczynia. Następnie dodano 30-40 ml wody destylowanej, podgrzano opłukując ścianki i przelano do cylindrów Nesslera.

Do oznaczenia fosforanów zastosowano kolorymetryczną metodę molibdenianową. Jest ona oparta na tworzeniu przez jony ortofosforanowe z molibdenianem amonu heteropolikwasu molibdenofosforowego w środowisku kwaśnym. W wyniku redukcji kwasu powstaje błękit molibdenofosforowy.

Do 6 cylindrów Nesslera o pojemności 50 ml odmierzano kolejno: 0,00 ml; 0,25 ml; 1,00 ml; 4,00 ml; 6,00 ml i 10,00 ml roztworu wzorcowego roboczego i dopełniono wodą destylowaną do kreski. Do każdego cylindra dolano po 1 ml kwasu askorbinowego i wymieszano. Następnie do każdego wzorca dolano 2 ml odczynnika mieszanego

i ponownie wymieszano. Przygotowane wzorce zawierały odpowiednio następującą ilość ortofosforanów: 0,0000 mg; 0,0025 mg; 0,0100 mg; 0,0400 mg; 0,0600 mg i 0,1000 mg. Pomiaru absorbancji w spektrofotometrze dokonano przy długości fali równej $\lambda=700$ nm, przy użyciu kuwety o grubości warstwy absorbującej 5 cm. Na podstawie wyników wykonano krzywą wzorcową dla skali wzorców w układzie współrzędnych.

Po wykonaniu skali wzorców, można było przygotować próbki wody z oczyszczalni, do pomiaru absorbancji. Z każdej próbki jesiennej pobierano kolejno po 10 ml, wleto do cylindrów Nesslera o pojemności 50 ml i dopełniono do kreski wodą destylowaną, a z każdej próbki wiosennej i letniej pobierano po 50 ml. Do każdego cylindra dolano po 1 ml kwasu askorbinowego i wymieszano. Po tym dolano do każdego cylindra po 2 ml odczynnika mieszanego i ponownie wymieszano. Wykonano pomiar absorbancji w spektrofotometrze również przy długości fali równej $\lambda=700$ nm, przy użyciu kuwety o grubości warstwy absorbującej 5 cm oraz tak samo na podstawie wyników wykonano krzywą wzorcową w układzie współrzędnych, dla próbek wody.

3. Wyniki badań i dyskusja

W celu pomiaru zawartości rozpuszczonych ortofosforanów w badanych próbach, do wykresu absorbancji wzorcowej przyrównywano absorbancję badanych próbek wody. Następnie przeliczano mg PO_4 adekwatnie do ilości (objętości) pobranej próbki do oznaczania. Podczas pierwszego oznaczania, tj. okresu jesiennego, do oznaczenia pobierano 10 ml z próby. Z kolei podczas drugiego oznaczania, prób wiosennych,

pobierano 50 ml próby. Do wyliczenia zawartości ortofosforanów w próbach, korzystano ze wzoru:

$$x = \frac{a}{v} \cdot 1000 \quad (1)$$

gdzie:

x – zawartość rozpuszczonych ortofosforanów w badanej próbce

a – ile na daną absorbcję przypada mg PO_4

v – objętość badanej próby.

Dla okresu jesiennego:

$$x = \frac{a}{10} \cdot 1000 = a \cdot 100 = [mg PO_4/l] \quad (2)$$

Dla okresu wiosennego oraz letniego:

$$x = \frac{a}{50} \cdot 1000 = a \cdot 20 = [mg PO_4/l] \quad (3)$$

Tabela 1. Absorbancja prób letnich i zawartości w nich rozpuszczonych związków fosforu

Data	Absorbancja	mg PO_4/l
24.07.2014	0,114	1,500
31.07.2014	0,140	2,000
07.08.2014	0,103	1,450
14.08.2014	0,059	1,000
21.08.2014	0,062	0,950
28.08.2014	0,095	1,330
04.09.2014	0,254	3,410
11.09.2014	0,166	2,280
18.09.2014	0,145	2,180
Średnia zawartość:		1,7889

Źródło: Opracowanie własne

Tabela 2. Absorbancja prób jesiennych i zawartości w nich rozpuszczonych związków fosforu

Data	Absorbancja	mg PO₄/l
25.09.2014	0,094	1,329
02.10.2014	0,098	1,360
09.10.2014	0,113	1,490
16.10.2014	0,066	0,990
23.10.2014	0,049	0,800
30.10.2014	0,038	0,590
06.11.2014	0,045	0,760
13.11.2014	0,046	0,770
20.11.2014	0,030	0,520
27.11.2014	0,033	0,540
Średnia zawartość:		0,9149

Źródło: Opracowanie własne**Tabela 3. Absorbancja prób wiosennych i zawartości w nich rozpuszczonych związków fosforu**

Data	Absorbancja	mg PO₄/l
26.03.2015	1,190	3,860
02.04.2015	0,183	0,700
09.04.2015	0,424	1,460
16.04.2015	0,348	1,180
24.04.2015	0,562	1,940
30.04.2015	0,380	1,300
07.05.2015	1,153	3,600
14.05.2015	0,357	1,260
Średnia zawartość:		1,9125

Źródło: Opracowanie własne

Średnie zawartości rozpuszczonych związków fosforu, różniły się w zależności od pory roku. Między wiosną a latem średnie zawartości rozpuszczonych związków fosforu różnią się w niewielkim stopniu. Jesienią stwierdzono znaczącą różnicę, ponieważ średnie stężenia rozpuszczonych związków fosforu w wodzie przepuszczonej przez system kłaczy i korzeni tataraku zwyczajnego były najmniejsze.

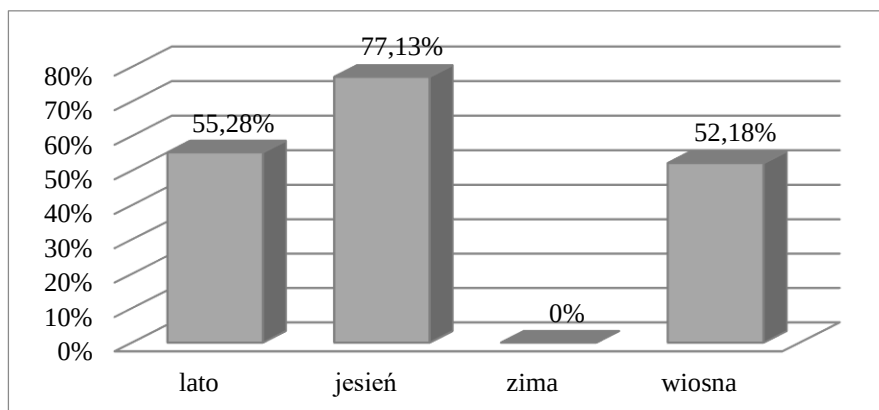
Tabela 4. Porównanie średnich zawartości rozpuszczonych związków fosforu w próbach wody przepuszczonej przez system kłaczy i korzeni tataraku zwyczajnego (*Acorus calamus* L.) ze względu na pory roku

Pora roku	Średnie zawartości mgPO₄/l
Wiosna	1,9125
Lato	1,7889
Jesień	0,9149
Zima	—

Źródło: Opracowanie własne

Im mniej znajduje się rozpuszczonych związków fosforu w zbiorniku wody, która została przepuszczona przez system kłaczy i korzeni, to znaczy, że więcej fosforu zostało zakumulowanych przez tkanki roślin.

Wyliczono efektywność usuwania związków biogenych w zależności od pory roku. Wiosną efektywność oczyszczania wynosiła 52,18%, latem 55,28%, jesienią 77,13%. Wynika z tego, że jesienią najwięcej fosforu zostało wychwycone i zakumulowane przez rośliny, a tym samym minioczyszczalnia najlepiej funkcjonowała, oczyszczając wodę.



Rysunek 1. Efektywność oczyszczania wody z rozpuszczonych związków fosforu przez system kłączy i korzeni tataraku zwyczajnego (*Acorus calamus L.*)

Źródło: Opracowanie własne

Oczyszczalnie hydrofitowe zwykle zapewniają dość wysoką efektywność usuwania substancji organicznej, która jest wyrażona wskaźnikami BZT₅ i ChZT₅. Wykazano również brak statystycznie istotnych różnic na poziomie istotności $\alpha = 0,05$, w usuwaniu zawiesiny ogólnej. Efektywność usuwania zawiesiny jest niezależna od pór roku [19]. Efektywność oczyszczania w tych systemach może się zmieniać w czasie, np. stwierdzono spadek efektywności spowodowany wysyceniem złoża [12]. Ponadto znany jest także mechanizm powracania fosforu do wód, po obumarciu roślin. Podczas obumierania roślin pewna ilość fosforu trafia do kłączy i korzeni, jest tam magazynowana, a część powraca do wody [12]. Wysoką skuteczność usuwania fosforu można obserwować, zwłaszcza wtedy, gdy następuje podpowierzchniowy pionowy przepływ ścieków, skuteczność wynosi wtedy nawet do 90% [12]. Hydrofity funkcjonujące w oczyszczalniach mogą zacząć usychać, w skutek zbyt małej ilości substancji biogennej [7]. Stwierdzona została lepszą wydajność pracy oczyszczalni hydrofitowych w okresie pozawegetacyjnym [19].

Tatarak zwyczajny wykorzystywany w oczyszczalniach hydrofitowych jest rośliną bardzo odporną na stężenia zanieczyszczeń, wyróżnia się bardzo szybkim wzrostem biomasy przez pobieranie z wód wysokich stężeń substancji biogennych [18].

4. Wnioski

1. Tatarak zwyczajny (*Acorus calamus* L.) akumuluje wysokie stężenia związków fosforu.
2. Oczyszczalnia hydrofitowa z udziałem rośliny hydrofitowej jaką jest tatarak zwyczajny (*Acorus calamus* L.), spełnia funkcję w oczyszczaniu z wód substancji biogennych.
3. Efektywność oczyszczania wody z substancji biogennych jesienią wynosiła 77,13%. Wiosną i latem efektywność była widocznie mniejsza, latem efektywność wynosiła 55,28%, wiosną nieco gorzej, efektywność wyliczono na 52,18%.
4. Najwyższą wydajność oczyszczalni hydrofitowej z tatarakiem zwyczajnym (*Acorus calamus* L.) obserwowano w okresie jesiennym i najmniejszą w sezonie wiosennym. Takie wyniki mogą być spowodowane adaptacją rośliny do warunków panujących w oczyszczalni. Jesień była drugim, po lecie, okresem prowadzonych badań, do tego czasu rośliny mogły się przystosować do panujących warunków. Wiosna była ostatnią badaną porą roku i w dodatku porą roku, która była badana po zastaniu funkcjonowania oczyszczalni w okresie zimowym.

Literatura:

1. Lampert W., Sommer U., 2001, *Ekologia wód śródlądowych*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, str. 334-344, 351-360.
2. Dąbrowska J.: *Ocena zawartości związków azotu i fosforu w wodach rzeki Trzemny*, Infrastruktura i ekologia terenów wiejskich Infrastructure and ecology of rural areas, nr 7, 2008, str. 57-68.
3. Obarska-Pempkowiak H., Gajewska M., Wojciechowska E., *Hydrofitowe oczyszczanie wód i ścieków*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2010.
4. Obarska-Pempkowiak H: *Oczyszczalnie hydrofitowe w świetle przepisów prawa UE*, Materiały VII Konferencji Naukowej, 2005.
5. Ozimek T., Renman G.: *Rola helofitów w oczyszczalniach hydrobotanicznych*, (Materiały) II Międzynarodowa Konferencja Naukowo-techniczna, Oczyszczalnie hydrobotaniczne, Akademia Rolnicza w Poznaniu, Poznań, 1996, str. 109-118.
6. Pełechaty M., Pronin E.: *Rola roślinności wodnej i szuwarowej w funkcjonowaniu jezior i ocenie stanu ich wód*, *Studia Limnologica et Telmatologica*, nr 9, 1, 2015, str. 25-34.
7. Bugajski P.: *Hydrobotaniczne (hydrofitowe) oczyszczalnie ścieków*, (Materiały) II Konferencja Naukowo – Techniczna, Akademia Rolnicza im. Hugona Kołłątaja w Krakowie, 2006, str. 93-99.
8. Vymazal J., Kröpfelova L.: *Removal of nitrogen in constructed wetlands with horizontal sub-surface flow: review*, *Wetlands*, vol. 29, no. 4, 2009, str. 1114-1124.
9. www.bodenfilter.de/hydrofitowych.htm, [dostęp: 20.04.2015].

10. Schoolz M., Hedmark A., *Constructed wetlands trening runoff contaminated with nutrients*, Water Air Soil Pollut, 205, 2010, str. 323-332.
11. Warężak T., Sadecka Z., Myszograj S., Suchowska-Kisielewicz M.: *Skuteczność oczyszczania ścieków w oczyszczalni hydrofitowej typu VF-CW*, Annual Set The Environment Protection Rocznik Ochrona Środowiska, Tom 15, 2013, str. 1243-1259.
12. Sekułowicz J., Karczmarczyk A., Mosiej J.: *Skuteczność usuwania substancji organicznej i fosforu ze ścieków w oczyszczalniach hydrofitowych*, Woda-Środowisko-Obszary wiejskie; T. 6, z. 2(18), 2006, str. 305-307.
13. Sadecka Z.: *Ocena efektywności pracy wybranych oczyszczalni hydrobotanicznych*, Rocznik Ochrona Środowiska, Tom R. 25, nr 1, 2003, str. 13-16.
14. Brix H.: *Functions of macrophytes in constructed wetlands*, Water Science and Technology, 29.4, 1994, str. 71-78.
15. Haberl R., Grego S., Langergraber G., Kadlec R. H., Cicalini A. R., Dias S. M., Novais J. M., Aubert S., Gerth A., Thomas H., Hebner A.: *Constructed wetlands for the treatment of organic pollutants*, Journal of Soils and Sediments, vol. 3, is. 2, 2003, str.109-124.
16. Sadecka Z., *Podstawy biologicznego oczyszczania ścieków*, Wydawnictwo Seidel-Przywecki, Warszawa, 2010, str. 160-175.
17. Kłosowski S, Kłosowski G., *Flora Polski. Rośliny wodne i bagienne*, Multico Oficyna Wydawnicza, Warszawa, 2007, str. 7-31, 157.
18. Yongjun Z., Bo L., Wenguang Z., Weijing K., Changwei H., Shuqing A.: *Comparison of the treatment performances of high-strength wastewater in vertical subsurface flow constructed wetlands planted*

with Acorus calamus and Lythrum salicaria, Journal of Health Science, 55 (5), 2009, str. 757-766.

19. Krzanowski S., Jucherski A., Wałęga A.: *Wpływ pory roku na niezawodność technologiczną wielostopniowej, gruntowo-roślinnej, przydomowej oczyszczalni ścieków*, Infrastruktura i ekologia terenów wiejskich Infrastructure and ecology of rural areas, nr 1, 2005, str. 37-55.

mgr inż. Edyta Burdzik-Niemiec¹⁾,
dr hab. inż. Mariusz Dudziak prof. nzw. w Pol. Śl.
Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki
Instytut Inżynierii Wody i Ścieków
44-100 Gliwice, ul. Konarskiego 18
¹⁾Edyta.burdzik-niemiec@polsl.pl

Eliminacja wybranych ksenoestrogenów i estrogenów z odpływu z oczyszczalni ścieków komunalnych

*Elimination of selected xenoestrogens and estrogens from wastewater
treatment plant effluent*

Słowa kluczowe: *separacja mikrozanieczyszczeń; bisfenol A, 17β-estradiol,
17α-etynyloestradiol, fotokataliza, TiO₂, węgiel aktywny, nanofiltracja, ultrafiltracja*

Keywords: *separation of micropollutants; bisphenol A, 17β-estradiol,
17α-ethinyloestradiol, photocatalysis, TiO₂, activated carbon, nanofiltration,
ultrafiltration*

Streszczenie: Nieograniczony dostęp do czystej i niedrogiej wody jest uważany za jeden z najbardziej podstawowych celów humanitarnych, który jednak dalej pozostaje wyzwaniem 21-ego wieku z uwagi m.in. na wzrastające zanieczyszczenie wód powierzchniowych. Jednym ze środków zaradczych w tej sytuacji ma być tzw. pogłębione oczyszczanie ścieków komunalnych.

W pierwszym etapie badań przeprowadzono szereg eksperymentów mających na celu ocenę efektywności usuwania trzech różnych związków należących do grupy substancji zakłócających procesy hormonalne tj. 17β-estradiol, 17α-etynyloestradiol oraz bisfenol A w procesie fotokatalizy (UV/TiO₂). Przedmiotem badań były modelowe odpływy z oczyszczalni ścieków bytowych zawierające substancje nieorganiczne i opcjonalnie organiczne do których dodawano badane mikrozanieczyszczenia w stężeniu 500 µg/dm³. Wykazano, że na skuteczność procesu fotokatalizy istotny wpływ ma zarówno rodzaj matrycy środowiskowej jak i właściwości fizyko-chemicznych usuwanych związków.

W kolejnym etapie pracy porównano skuteczność rozkładu bisfenolu A z modelowego odpływu z oczyszczalni ścieków komunalnych w procesie fotokatalizy prowadzonej w obecności TiO_2 oraz węgla aktywnego (UV/ TiO_2 -AC) w odniesieniu do wcześniej przeprowadzonego procesu (UV- TiO_2) oraz dla pojedynczej adsorpcji badanego mikrozanieczyszczenia na węglu aktywnym. Określono, że skuteczność eliminacji bisfenolu A w badanym układzie oczyszczania ścieków zależała od dodatku węgla aktywnego. Wynika to m.in. z faktu, że po dodaniu węgla aktywnego do układu zachodzą zarówno procesy sorpcji, jak i katalitycznego utleniania bisfenolu A.

W ostatnim etapie pracy podjęto badania nad oceną efektywności ciśnieniowej filtracji membranowej (ultra- i nanofiltracji) w aspekcie usuwania bisfenolu A z różnych matryc środowiskowych, w tym modelowego i rzeczywistego odpływu z oczyszczalni ścieków komunalnych. Proces ciśnieniowej filtracji membranowej realizowano w układzie filtracji jednokierunkowej stosując różne komercyjne membrany. Wykazano, że współczynnik retencji bisfenolu A zależał zarówno od rodzaju procesu jak i właściwości fizykochemicznych użytej membrany. Istotny był również rodzaj oczyszczanej matrycy wodnej.

1. Wstęp

Woda jest jednym z podstawowych surowców podtrzymujących życie na Ziemi. Nieograniczony dostęp do czystej i niedrogiej wody jest uważany za jeden z najbardziej podstawowych celów humanitarnych, który jednak dalej pozostaje wyzwaniem 21-ego wieku. Trzy największe sektory zużywające na całym świecie wodę to rolnictwo (70%), przemysł (19%) oraz gospodarstwa domowe (11%) [1]. Niestety poprzez kilka czynników, takich jak m.in. wzrost urbanizacji, zanieczyszczenie zasobów wodnych, niewłaściwe zarządzanie gospodarką wodną, zmiany klimatyczne oraz wciąż wzrastająca liczba ludności doprowadzono do kryzysu wodnego. Według Organizacji Narodów Zjednoczonych [2], około 1,2 mld ludzi żyje w obszarach fizycznego niedoboru wody. Efekty wspomnianego braku lub niedoboru wody są bardzo poważne.

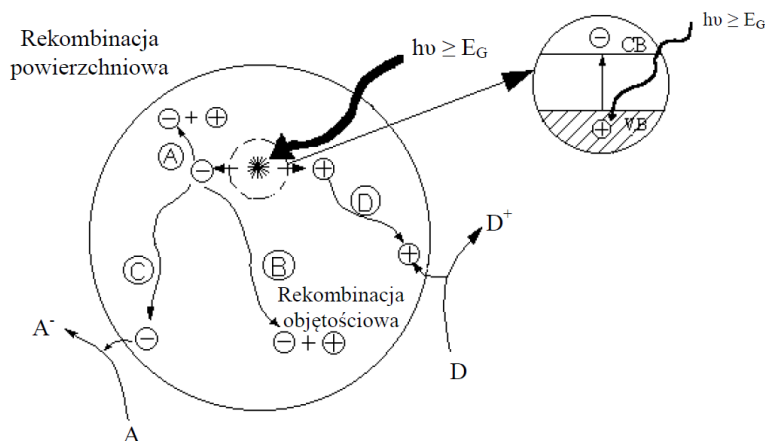
Jak wynika z danych dostarczonych przez Światową Organizację Zdrowia [3], co roku ponad 3,4 miliona osób umiera z przyczyn wodno-higienicznych. Dodatkowo niedobór wody znacząco zagraża rolnictwu, co w konsekwencji wpływa na zmniejszenie dostaw żywności [4]. W związku z powyższym skuteczne uzdatnianie wód powierzchniowych stało się jednym z priorytetowych zadań inżynierii i ochrony środowiska. W tym zakresie poszukiwane są także rozwiązania zmierzające do ograniczenia liczby i stężenia zanieczyszczeń trafiających do wód powierzchniowych np. wraz z odpływami z oczyszczalni ścieków komunalnych.

Większość obecnych oczyszczalni ścieków stosuje konwencjonalne układy oczyszczania oparte o procesy mechaniczno-biologiczne [5]. Jednakże z powodu działalności człowieka takiej jak m.in. utylizacja odpadów przemysłowych wymienione konwencjonalne systemy oczyszczania są nieefektywne szczególnie w aspekcie eliminacji małocząsteczkowych substancji organicznych wśród których wymienia się różne domieszki przemysłowe, pestycydy i herbicydy, pozostałości farmaceutyczne oraz arsen [5-9]. Obecnie w przypadku potrzeby eliminacji powyżej wymienionych zanieczyszczeń wykorzystuje się metody zaawansowanego utleniania (z ang. Advanced Oxidation Processes AOPs) oraz adsorpcję na węglu aktywnym. Jednocześnie zwraca się uwagę, aby wykorzystywane technologie były stosunkowo wydajne, tanie i spełniały szereg zasad zielonej chemii. Przykładem takiego rozwiązania jest fotokataliza heterogeniczna realizowana z wykorzystaniem dwutlenku tytanu jako katalizatora tego procesu (UV/TiO₂). W wyniku wymienionego procesu fotochemicznego zanieczyszczenia organiczne zawarte w oczyszczanej wodzie ulegają

rozkładowi do związków o prostszej budowie, a w efekcie finalnym zazwyczaj ma miejsce ich całkowita mineralizacja do CO_2 i H_2O [10-15].

1.1. Fotokataliza użyciem dwutlenku tytanu (UV/ TiO_2)

W procesie fotokatalizy wyniku naświetlania katalizatora o właściwościach półprzewodnika (w tym przypadku TiO_2) promieniowaniem o energii co najmniej równej energii „przejścia” półprzewodnika (z ang. *band gap energy* E_g), zaabsorbowany foton ($h\nu$) powoduje przeniesienia elektronu (e^-) z pasma walencyjnego (z ang. *valence band* VB) do pasma przewodnictwa (z ang. *conduction band* CB) z wytworzeniem luki elektronowej (h^+), która stanowi nieobsadzony poziom energetyczny. Powstała w ten sposób luka elektronowa zachowuje się jak dodatni nośnik ładunku elektrycznego [16-18]. Proces fotowzbudzenia półprzewodnika został schematycznie przedstawiony na rysunku 1 [19-20].



Rysunek 1. Schemat fotowzbudzenia TiO_2 : A) rekombinacja powierzchniowa ładunków, B) rekombinacja objętościowa ładunków, C) utlenianie donora

Źródło: [19]

Występujące elektrony na powierzchni półprzewodnika przyczyniają się do redukcji grupy akceptorowej (etap C), a dodatnio naładowana dziura elektronowa h^+ jest odpowiedzialna za proces utleniania grupy donorowej (etap D). W ten sposób wygenerowane nośniki ładunków (e^-h^+) mogą ulegać również rekombinacji. W cząsteczce półprzewodnika można wyróżnić dwa rodzaje rekombinacji: objętościową (etap B) oraz powierzchniową (etap A). Sam proces rekombinacji współzawodniczy z transferem ładunków do związków, które zostały zaabsorbowane na powierzchni półprzewodnika [19-21]. Należy tutaj zaznaczyć, że jeżeli proces fotokatalitycznego rozkładu zanieczyszczeń organicznych zachodzi w roztworze wodnym to dodatkowo towarzyszą mu inne reakcje chemiczne, które odgrywają znaczącą rolę w samym procesie fotokatalizy. Dzieje się tak, ponieważ wytworzone luki elektronowe reagują z cząsteczkami wody generując rodniki hydroksylowe o bardzo wysokim potencjale redox (+2,76 V) [22].

Aktualnie, proces fotokatalizy realizowany w konfiguracji UV i TiO_2 jest bardzo często wykorzystywany w celu usuwania trudno biodegradowalnych mikrozanieczyszczeń, dla których konwencjonalne metody oczyszczania wód i ścieków nie są do końca skuteczne. Według prac wielu autorów [23-28] zastosowanie procesu fotokatalizy z wykorzystaniem TiO_2 umożliwia usunięcie mikrozanieczyszczeń na poziomie od ok. 70% do ok. 98%. Dla przykładu z badań Heather i in. [26] wynika, że stężenie 17 β -estradiolu (naturalnego estrogeny) w procesie fotokatalizy prowadzonym przy użyciu unieruchomionego TiO_2 na stopie Ti-6Al-4V (obciążenie katalizatora na poziomie 1,5 mg/cm²) po 3,5 godzinnym czasie naświetlania obniżyło się o około

98%. Natomiast, jak donoszą Cardoso da Silva i in. [27] w przypadku bisfenolu A (ksenoestrogenu) zastosowanie procesu UV/TiO₂ (dawka TiO₂ 120 mg/dm³) umożliwiło usunięcie badanego związku na poziomie 77% po 2 godzinnym czasie naświetlania. Wyniki tych eksperymentów wskazują na fakt, że efektywność procesu fotokatalizy z wykorzystaniem TiO₂ zależy zarówno od czasu naświetlania oraz od właściwości usuwanego związku.

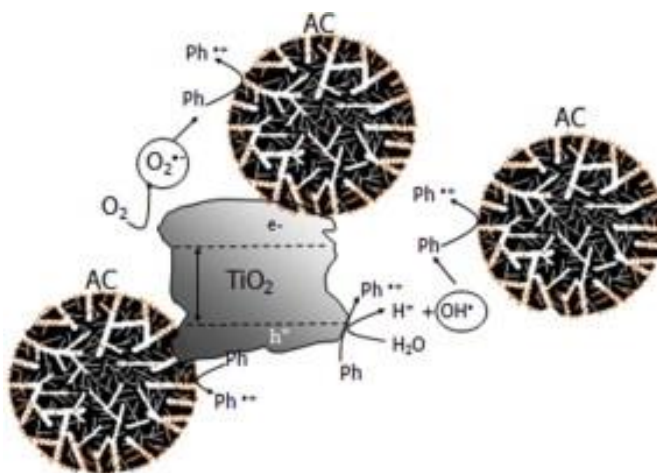
Tlenek tytanu (IV) ma jednak jedną poważną wadę, absorbuje tylko promieniowanie ultrafioletowe, zatem proces fotokatalityczny może zajść tylko podczas naświetlania światłem z zakresu od 100 do 400 nm. W konsekwencji jednym z wiodących kierunków badań jest uzyskanie fotokatalizatorów na bazie TiO₂, które byłyby aktywne również podczas naświetlania światłem widzialnym. Cel ten, czyli tzw. fotosensybilizację dwutlenku tytanu, można osiągnąć domieszkując dwutlenek tytanu lub modyfikując jego powierzchnię różnymi związkami organicznymi, jonami i kompleksami metali [29-31]. Aktualnie najwięcej uwagi poświęca się wykorzystaniu materiałów węglowych w celu zwiększenia efektywności TiO₂, ze względu na ich wyjątkowe własności strukturalne i elektryczne [32-33].

1.2. Fotokataliza z dodatkiem węgla aktywnego (UV/TiO₂-AC)

Podstawową zaletą węgla aktywnego jest jego duża powierzchnia właściwa (zwykle 900-1200 m² g⁻¹), która umożliwia równomierne rozmieszczenie cząsteczek katalizatora (w tym przypadku TiO₂) w jego strukturze. W ten sposób powstały układ adsorbent-adsorbat (AC-TiO₂) pozwala osiągać wyższą efektywność eliminacji, mikrozanieczyszczeń w porównaniu do procesów fotokatalizy prowadzonej wyłącznie

z zastosowaniem TiO_2 , ponieważ wspomniana wcześniej wysoka porowatość AC zapewnia wysoką zdolność adsorpcji mikrozanieczyszczeń do połączonego z nią TiO_2 , a tym samym usprawnia proces utleniania.

Dla przykładu na rysunku 2 przedstawiono mechanizm oddziaływania układu AC- TiO_2 z fenolem [34]. Powierzchnia AC posiada duże stężenie aktywnych centrów powierzchniowych, które prawdopodobnie generują powierzchnię sfery bogatą w elektrony. Te, z kolei tworzą wiązania kowalencyjne ze związkami organicznymi, rozproszonymi w oczyszczanym roztworze [35]. Natomiast na powierzchni katalizatora TiO_2 powstające oddziaływania pomiędzy katalizatorem, a rozpuszczonymi związkami organicznymi w oczyszczanym roztworze mają charakter wyłącznie dyspersyjny. Połączenie TiO_2 z węglem aktywnym, który zaadsorbował zanieczyszczenia na swojej powierzchni umożliwia kontakt TiO_2 z zanieczyszczeniami.



Rysunek 2. Proponowany mechanizm fotodegradacji fenolu w procesie UV/ TiO_2 -AC

Źródło: [34]

Jednakże powstawanie toksycznych produktów ubocznych oraz szybkie wysycanie węgla aktywnego zanieczyszczeniami stanowi poważny problem dla tego typu rozwiązań (1.1 i 1.2) [36-38]. Konkurencyjną alternatywę stanowią ciśnieniowe techniki membranowe.

1.3. Ciśnieniowe techniki membranowe

Ciśnieniowe techniki membranowe należą do grupy procesów, które umożliwiają separację zanieczyszczeń na poziomie cząsteczkowym lub jonowym [39-42]. Najczęściej techniki membranowe stosuje się do odsalania wód słonych i produkcji wody ultraczystej, zmiękczenia wody oraz usuwania substancji organicznych w tym małocząsteczkowych mikrozanieczyszczeń. Zastosowanie procesów membranowych w systemach oczyszczania różnych strumieni wodnych zapewnia wysoki poziom automatyzacji oraz znacząco ogranicza zużycie substancji chemicznych, co z kolei wpływa na redukcję kosztów. Jednakże głównym wyzwaniem dla tej technologii jest nieodłączny kompromis pomiędzy selektywnością, a przepuszczalnością membrany. Zanieczyszczenia zaadsorbowane na membranach po procesie filtracji przyczyniają się do złożoności procesu projektowania i eksploatacji stacji oczyszczania strumienia wodnego wykorzystującej te ciśnieniowe techniki separacji. Ponadto znacząco zmniejszają czas pracy membrany. Jednakże wydajność samej membrany w dużej mierze zależy od materiału, z którego składa się jej struktura. Aktualnie dostępne na rynku są komercyjne membrany, które poprzez wzbogacenie o różne materiały (polimery, ceramikę, metale itp.) wykazują większą przepuszczalność oraz stabilność termiczną i mechaniczną. Jednakże wciąż istnieje potrzeba testacji właściwości separacyjnych nowo produkowanych membran pod

kątem eliminacji różnych małowcząsteczkowych mikrozanieczyszczeń organicznych.

W oparciu o powyższe informacje w niniejszej pracy podjęto badania nad oceną efektywności usuwania trzech różnych związków należących do grupy substancji zakłócających procesy hormonalne organizmów żywych (z ang. *Endocrine Disrupters Compounds* EDCs) tj. 17 β -estradiolu (E2), 17 α -etynyloestradiolu (EE2) oraz bisfenolu A (BPA) z modelowego odpływu z oczyszczalni ścieków komunalnych w procesach UV/TiO₂, UV/TiO₂-AC oraz w nisko- i wysokociśnieniowej filtracji membranowej. Badane związki różniły się przede wszystkim pochodzeniem oraz rozpuszczalnością w roztworze wodnym. Przedmiotem badań były modelowe odpływy z oczyszczalni ścieków bytowych zawierające substancje nieorganiczne i opcjonalnie organiczne oraz odpływy rzeczywiste, do których dodawano badane mikrozanieczyszczenia w stężeniu 500 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Uzyskane wyniki porównano pod kątem skuteczności rozkładu wybranych związków dla wody zdejonizowanej.

W pierwszym etapie badań przeprowadzono szereg eksperymentów mających na celu ocenę procesu UV/TiO₂ w aspekcie usuwania wcześniej wymienionych EDCs z różnych matryc wodnych.

W kolejnym etapie pracy porównano skuteczność rozkładu bisfenolu A z modelowego odpływu z oczyszczalni ścieków komunalnych w procesie fotokatalizy prowadzonej w obecności TiO₂ oraz węgla aktywnego (UV/TiO₂-AC) w odniesieniu do procesów fotokatalizy prowadzonej wyłącznie w obecności TiO₂ (UV-TiO₂) oraz dla pojedynczej adsorpcji badanego mikrozanieczyszczenia na węglu aktywnym.

W ostatnim etapie badań pracy podjęto badania nad oceną efektywności nisko- i wysokociśnieniowej filtracji membranowej w aspekcie usuwania bisfenolu A z różnych matryc wodnych. Badano zarówno odpływ modelowy jak i rzeczywisty. Uzyskane wyniki badań porównano pod kątem skuteczności usunięcia bisfenolu A dla roztworu sporządzonego na bazie wody zdejonizowanej. W ramach pracy badano 1 membranę do niskociśnieniowego procesu ultrafiltracji o symbolu UF-GE oraz 4 membrany do wysokociśnieniowej nanofiltracji tj. NF-90, NF-270, DK i HL. Membrany zostały tak dobrane, aby się różniły od siebie wybranymi parametrami fizyczno-chemicznymi.

2. Teren i metodyka badań

2.1. Materiały i odczynniki

Wzorce badanych związków (17β -estradiol, 17α -etynyloestradiol i bisfenolu A) pochodziły z firmy Sigma-Aldrich. Jako katalizator procesu zastosowano komercyjny dwutlenek tytanu firmy Degussa oznaczony symbolem P25 (dawka $100 \text{ mgTiO}_2/\text{dm}^3$). Z kolei węgiel aktywny był o symbolu CWZ-30 z firmy Gryfskand (dawka w zakresie od 1 do $20 \text{ mg}/\text{dm}^3$). W badaniach wykorzystano ponadto metanol o czystości $>99,8\%$ i acetonitryl o czystości $>99,5\%$ firmy Avantor. Do ekstrakcji do fazy stałej SPE stosowano kolumnienki Supelclean™ ENVI-18 o objętości 6 cm^3 ($1,0 \text{ g}$) firmy Supelco i komorę ciśnieniową SPE tej samej firmy. Membrany o symbolach NF-90 i NF-270 pochodziły z firmy Dow Filmtec, a DK, HL i UF-GE z firmy GE Osmonics Inc.. Szczegółową charakterystykę membran przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Charakterystyka wybranych membran

Symbol		NF-90	NF-270	DK	HL	UF-GE
Producent		Dow Filmtec		GE Osmomoms Inc.		
Material *		Membrana kompozytowa (warstwa naskórkowa - poliamid)				
Graniczna masa cząsteczkowa* [Da]		150	200	150-300	150-300	1000
Kąt zwilżania** [°]		63	17	37	25	41
Objętościowy strumień wody dejonizowanej***, J _v ·10 ⁶ , [m ³ ·m ⁻² ·s ⁻¹]		47,03	33,28	16,47	42,42	9,46
Ciśnienie transmembranowe* [MPa]	zalecane	b.d.	b.d.	2,0	2,7	b.d.
	maksymalne	b.d.	4,0	4,0	4,0	b.d.

* dane producenta, ** pomiary własne wykonane za pomocą goniometru PG-1 firmy Fibro System AB; *** wyznaczony eksperymentalnie przy $\Delta P = 2,0$ MPa

Źródło: Opracowanie własne

2.2. Wybrane procesy fizykochemiczne

2.2.1. Proces UV/TiO₂

Oczyszczaniu w procesie 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 wzorców badanych związków w stałym stężeniu 500 µg/dm³. Charakterystyka fizyko-chemiczna badanych roztworów została przedstawiona w tabeli 2.

Tabela 2. Charakterystyka fizyczno-chemiczna badanych roztworów zawierających EDCs

Oczyszczany roztwór	pH*	Przewodność właściwa, $\mu\text{S/cm}$	Absorbancja (UV_{254}), 1/cm
Woda zdejonizowana	7,0	0,000	0,000
Odptyw modelowy zawierający substancje nieorganiczne		0,522	0,005
Odptyw modelowy zawierający substancje organiczne i nieorganiczne		0,793	0,055

*korygowano roztworem kwasu solnego HCl o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$ lub roztworem wodorotlenku sodowego NaOH $0,1 \text{ mol/dm}^3$

Źródło: Opracowanie własne

Odptyw modelowy zawierający substancje organiczne i nieorganiczne sporządzono na bazie bulionu suchego odżywczego, peptonu kazeinowego, NH_4Cl , NaCl , $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, K_2HPO_4 oraz KH_2PO_4 . Z kolei drugi z badanych odptywów został sporządzony bez dodatku substancji organicznych. Do pomiarów pH oraz przewodności właściwej stosowano laboratoryjny miernik wieloparametrowy inoLab® 740 wyprodukowany przez WTW, Pomiarowy i Analityczny Sprzęt Techniczny. Absorbancję mierzono przy długości fali 254 nm z użyciem UV VIS Cecil 1000 firmy Analytik Jena AG.

Proces fotokatalizy prowadzono w temperaturze 20°C w reaktorze porcjowym firmy Heraeus (Warszawa, Polska) objętości ok. 600 cm^3 ze średniociśnieniową lampą zanurzeniową o mocy 150 W. Fotokatalizę prowadzono w sposób ciągły przez 60 minut.

2.2.2. Proces UV/TiO₂-AC

Oczyszczaniu w procesie fotokatalizy poddano odpływ modelowy zawierający substancje zarówno organiczne jak i nieorganiczne z dodatkiem bisfenolu A w stałym stężeniu 500 µg/dm³. Charakterystyka fizyko-chemiczna badanego roztworu została przedstawiona w tabeli 2.

Proces fotokatalizy prowadzono w temperaturze 20°C w reaktorze porcjowym firmy Heraeus. Źródłem światła była średniociśnieniowa lampa zanurzeniowa o mocy 150 W. Jako katalizator procesu zastosowano komercyjny ditlenek tytanu firmy Degussa oznaczony symbolem P25 (dawka 100 mgTiO₂/dm³). Z kolei węgiel aktywny był o symbolu CWZ-30 z firmy Gryfskand (dawka w zakresie od 1 do 20 mg/dm³). Fotokalizę prowadzono w sposób ciągły przez 60 minut.

2.2.3. Filtracja membranowa

Oczyszczaniu ciśnieniowymi technikami membranowymi poddano roztwory sporządzone na bazie wody zdejonizowanej, odpływ modelowy oraz rzeczywisty po biologicznym oczyszczaniu z dodatkiem bisfenolu A w stałym stężeniu 500 µg/dm³. Charakterystyka fizyko-chemiczna badanych roztworów została przedstawiona w tabeli 3.

Tabela 3. Charakterystyka fizyczno-chemiczna badanych roztworów zawierających BPA

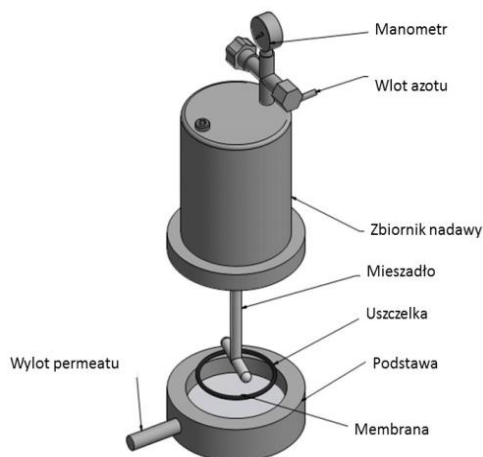
Oczyszczany roztwór	pH*	Przewodność właściwa, $\mu\text{S/cm}$	Absorbancja (UV_{254}), 1/cm
Woda zdejonizowana	7,0	0,000	0,000
Odptyw modelowy zawierający substancje organiczne i nieorganiczne		0,793	0,055
Odptyw rzeczywisty		0,985	0,218

*korygowano roztworem kwasu solnego HCl o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$ lub roztworem wodorotlenku sodowego NaOH $0,1 \text{ mol/dm}^3$

Źródło: Opracowanie własne

Odptyw rzeczywisty pobrano z oczyszczalni ścieków bytowych zlokalizowanej w zachodniej Polsce pracującej w systemie mechaniczno-biologicznym. Odptyw modelowy sporządzono jak w punkcie 2.2.1.

Proces filtracji membranowej realizowano w stalowej celi (400 cm^3) zaopatrzonej w mieszadło, w której umieszczano membrany o powierzchni aktywnej $0,00385 \text{ m}^2$ (rys. 3). Siłą napędową procesów było ciśnienie transmembranowe równe $2,0 \text{ MPa}$ wytwarzane w układzie poprzez inertny gaz dostarczany z butli. Temperatura procesu wynosiła 20°C .



Rysunek 3. Schemat celi, w której realizowano procesy membranowe

Źródło: [43]

Przed przystąpieniem do właściwych badań każdą z badanych membran kondycjonowano filtrując wodę zdejonizowaną do ustabilizowania wartości objętościowego strumienia permeatu i w celu określenia jej właściwości transportowych (tabela 4). W ramach pracy właściwości transportowe membran określano poprzez średni objętościowy strumień permeatu stanowiący średnią arytmetyczną strumieni permeatu z całego czasu trwania filtrocyklu prowadzonego do odbioru 50% objętości nadawy. Po wpracowanie membrany przeprowadzono filtrację właściwą badanych roztworów. Właściwości separacyjne membran w odniesieniu do usuwanego mikrozanieczyszczenia określane zostały poprzez wyznaczenie współczynnika retencji (tabela 3).

Tabela 3. Równania zastosowane do oceny właściwości transportowo-separacyjnych membran

Właściwości	Parametr, jednostka	Równanie	Nr
Transportowe	Objęściowy strumień permeatu (J_v), $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}$	$J_v = \frac{V}{F \cdot t}$	(1)
Separacyjne	Współczynnik retencji (R), %	$R = \left(1 - \frac{c_p}{c_n}\right) \cdot 100$	(2)

Źródło: Opracowanie własne

gdzie:

V - objętość (dm^3);

F - powierzchnia membrany (m^2);

t - czas filtracji (s); c - stężenie ($\mu\text{g}/\text{dm}^3$);

indeksy:

p - permeat,

n - nadawa.

2.3. Procedury analityczne

2.3.1. Oznaczenie wybranych EDCs w procesach UV/TiO₂ oraz UV/TiO₂-AC

W celu umożliwienia oznaczenia chromatograficznego HPLC z detekcją UV badanych EDCs z roztworów o objętości 100 cm^3 ($\text{pH}=7$) wydzielano badane związki z użyciem ekstrakcji do fazy stałej (SPE). Złoże kolumnienki przed ekstrakcją kondycjonowano acetonitrylem (5 cm^3) i metanolem (5 cm^3), a następnie przepłukano wodą zdejonizowaną (5 cm^3). Wydzielone związki eluowano mieszaniną acetonitrylu z metanolem (40/60, v/v) o objętości 1 cm^3 .

Do analizy jakościowej ekstraktu wykorzystano system analityczny HPLC firmy Varian (detektor UV, długość fali 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.

Zastosowana procedura analityczna charakteryzuje się odzyskiem badanych EDCsw zakresie od 66 (bisfenol A) do 78% (17 β -estradiol i 17 α -etynyloestradiol), co zostało określone dla wody zdejonizowanej z wprowadzonymi wzorcami związków o stężeniu 500 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ (objętość próbki 100 cm^3).

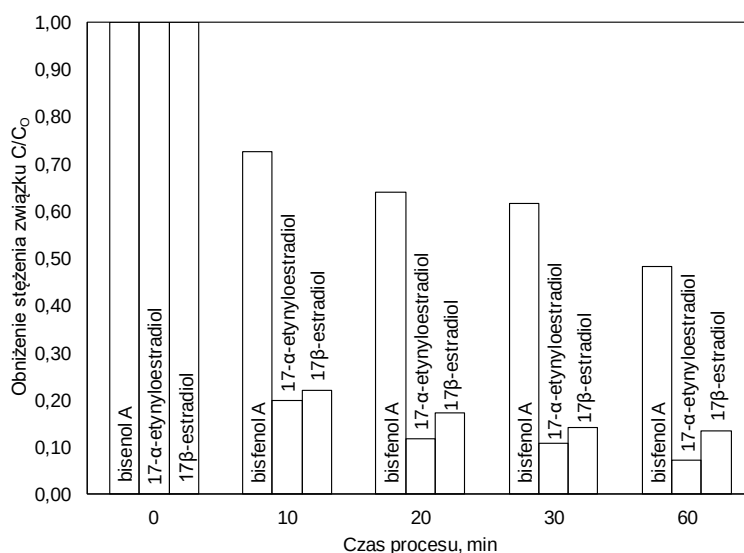
2.3.2. Oznaczenie BPA w procesach membranowych

Bisfenol A oznaczano z użyciem ekstrakcji do fazy stałej SPE analogicznie jak w 2.3.1. Do analizy jakościowej ekstraktu wykorzystano system analityczny GC-FID firmy Young Lin Instrument. Ekstrakt rozdzielano w kolumnie SLBTM-5 ms firmy Supelco (Poznań Polska) o wymiarach 30 m x 0,25 mm x 0,25 μm stosując program temperaturowym pieca kolumny: 55°C (3 min), 30°C/min do 240°C, 2°C/min do 250°C (0,8 min). Pozostałe parametry temperaturowe były następujące: injektor - 270°C,. Fazę nośną stanowiła mieszanina gazów: powietrze (przepływ 300 ml/min), hel (20 ml/min), wodór (30 ml/min). Nastrzyki próbki o objętości 3 μl wykonywano manualnie przy pomocy mikrostrzykawki o pojemności 10 μl firmy Hamilton.

3. Wyniki badań i dyskusja

3.1. Proces UV/TiO₂- ocena efektywności usuwania wybranych EDCs z różnych matryc wodnych

Na rysunku 4 przedstawiono zależność pomiędzy czasem naświetlania, a obniżeniem stężenia badanych EDCs w procesie fotokatalizy dla roztworu wody zdejonizowanej. Określono, że wraz z narastającym czasem naświetlania stężenie 17 β -estradiolu, 17 α -etynyloestradiolu oraz bisfenolu A obniżało się. Największe obniżenie stężenia w przypadku badanych związków zaobserwowano w początkowym czasie naświetlania tj. do 10 minut. Po tym czasie stopień rozkładu 17 α -etynyloestradiolu wynosił ok. 80%, a 17 β -estradiolu 78%, natomiast bisfenolu A tylko ok. 30%. Po 60 minutach trwania procesu stężenie bisfenolu A obniżyło się poniżej 50%, podczas gdy dla dwóch pozostałych związków wartości stopnia ich rozkładu przekroczyły 93%. Zaobserwowane różnice w efektywności rozkładu badanych mikrozanieczyszczeń mogą być związane z ich właściwościami fizykochemicznymi. Dla przykładu rozpuszczalność w wodzie bisfenolu A wynosi 120 mg/dm³, a 17 β -estradiolu 3,90 mg/dm³ [44-45]. Badane związki różnią się również pod względem wartości logK_{ow}, prężności par jak i współczynnika Henry'ego.



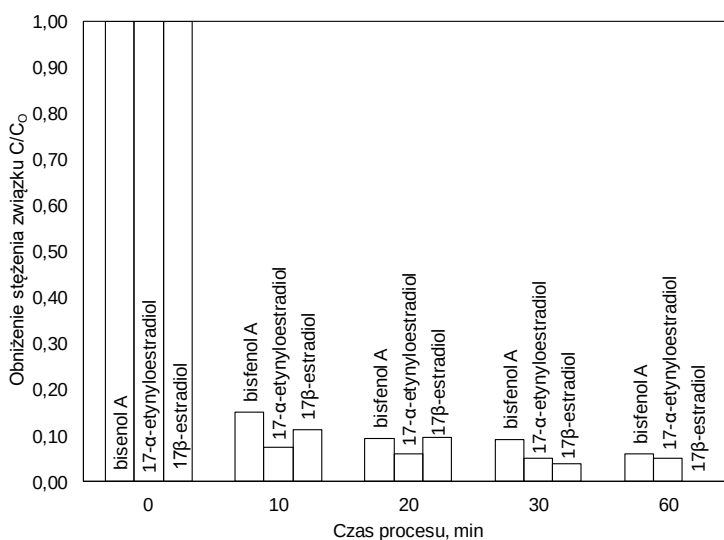
Rysunek 4. Wpływ czasu naświetlania na obniżenie stężenia badanych EDCs w procesie UV/TiO₂ dla wody zdejonizowanej

Źródło: Opracowanie własne

W kolejnej części badań oczyszczaniu poddano modelowy odpływ ścieków sporządzony na bazie wody zdejonizowanej zawierający wyłącznie substancje nieorganiczne (rys. 5). Zaobserwowano, że stopień rozkładu wszystkich badanych związków zwiększył się w porównaniu do wyników otrzymanych dla procesu UV/TiO₂ prowadzonego dla wody zdejonizowanej (rysunek 4). Po 10 minutach naświetlania stopień rozkładu 17 β -estradiolu, 17 α -etynyloestradiolu i bisfenolu A wynosił odpowiednio ponad 90%, 88% i 85%. Największą różnicę w skuteczności rozkładu związku w porównaniu do wcześniejszego etapu badań uzyskano dla bisfenolu A (ponad 2,5 razy większy stopień rozkładu). Następnie, pomimo dalszego naświetlania roztworu stężenie 17 β -estradiolu oraz bisfenolu A utrzymywało się na zbliżonym poziomie.

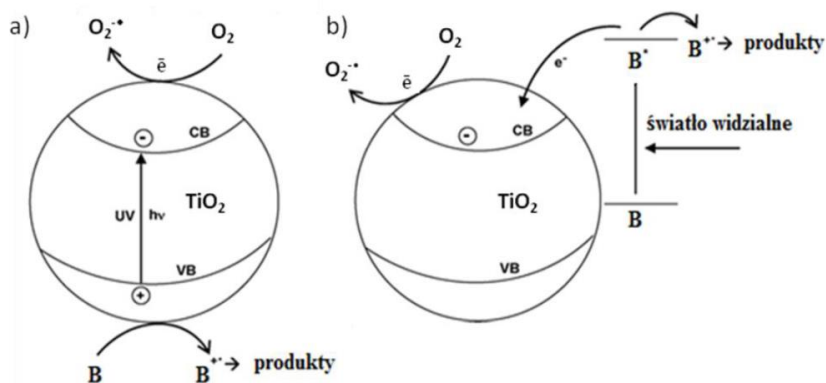
Podczas gdy po 60 minutach trwania procesu nastąpił całkowity rozkład 17 β -estradiolu.

Obserwowany wyższy stopień rozkładu badanych EDCs dla modelowego odpływu ścieków zawierającego substancje nieorganiczne w porównaniu do wody zdejonizowanej prawdopodobnie wynikał z faktu, że w ściekach modelowych były obecne substancje chemiczne umożliwiające przebieg tzw. fotokatalizy sensybilizowanej. W wyniku działania promieniowania widzialnego następuje wzbudzenie cząsteczki nieorganicznej substancji chemicznej zaadsorbowanej na powierzchni półprzewodnika. W dalszej kolejności następuje przeniesienie elektronu z substancji chemicznej do pasma przewodnictwa katalizatora z jednoczesnym utworzeniem kationorodnika B⁺. Powstały kationorodnik może ulegać dalszym reakcjom, w wyniku których następowała będzie pełna mineralizacja zanieczyszczeń obecnych w oczyszczanym roztworze. Substancja wywołująca to zjawisko określana jest mianem sensybilizatora [46-47]. Na rysunku 6 przedstawiono różnicę w procesie fotokatalitycznego utleniania przebiegającego bez (a) i z fotosensybilizacją (b).



Rysunek 5. Wpływ czasu naświetlania na obniżenie stężenia badanych EDCs w procesie UV/TiO₂ modelowego odpływu ścieków zawierającego substancje nieorganiczne

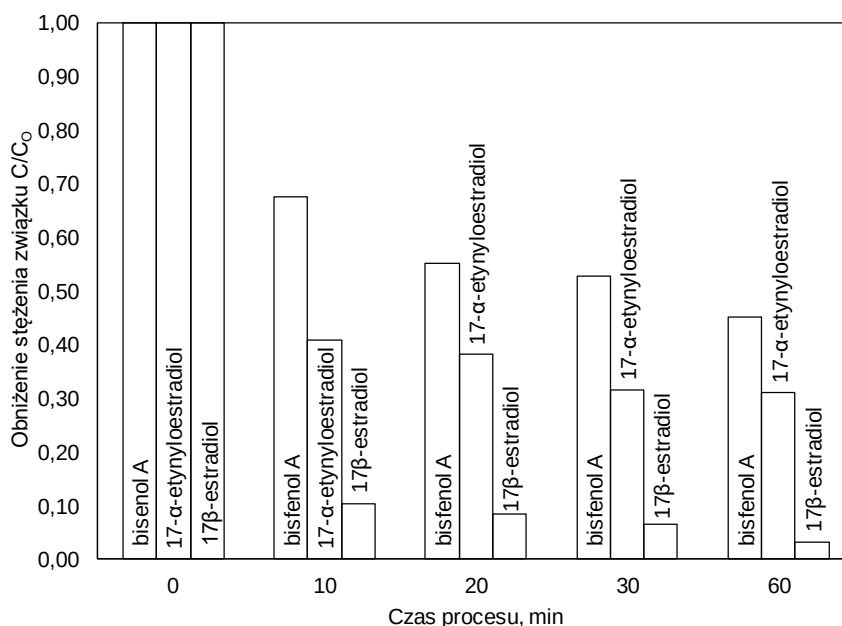
Źródło: Opracowanie własne



Rysunek 6. Mechanizm katalicznego fotoutleniania bez (a) i z fotosensybilizacją (b)

Źródło: [46]

W ostatnim etapie badań porównano skuteczność rozkładu badanych EDCs w procesie fotokatalizy przeprowadzonym dla modelowego odpływu ścieków zawierającego zarówno substancje organiczne jak i nieorganiczne (rys. 7). Wykazano, że obniżenie stężenia związków dla tego roztworu było mniejsze niż w przypadku roztworu modelowego zawierającego wyłącznie substancje nieorganiczne oraz większe niż dla roztworu wody zdejonizowanej. Po 10 minutach naświetlania stopień rozkładu 17β -estradiolu, 17α -etynyloestradiolu i bisfenolu A wynosił odpowiednio 88%, 60% i 34%. Dalsze naświetlanie nie miało już znacznego wpływu na rozkład mikrozanieczyszczeń. Potwierdza to wcześniejsze obserwacje związane ze zjawiskiem fotosensybilizacji. Otrzymane wyniki badań dowodzą także, że substancje organiczne mogą hamować proces fotokatalizy. Należy jednak zaznaczyć, że efektywność samego procesu fotokatalizy zależy od wielu czynników, takich jak na przykład odczyn i skład fizyko-chemiczny roztworu, stężenie usuwanej substancji, czy też właściwości samego reagenta [48].



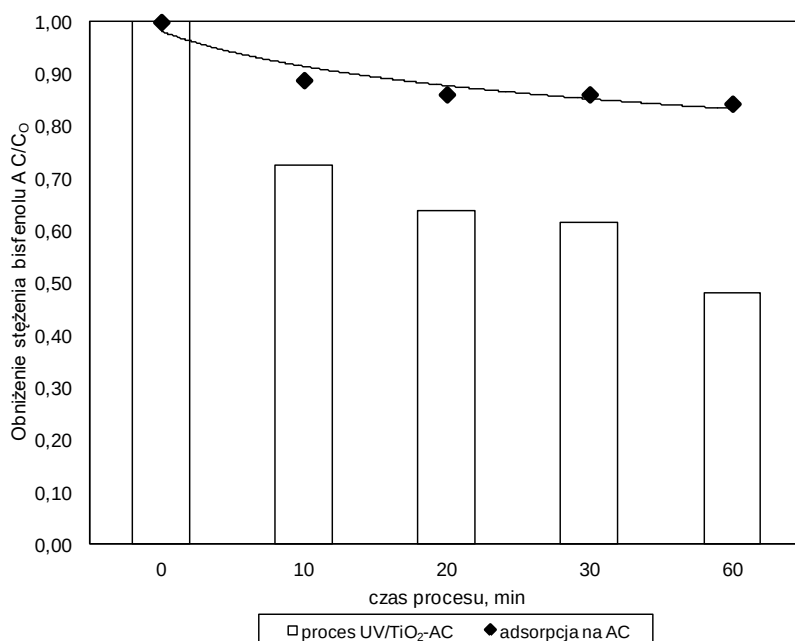
Rysunek 7. Wpływ czasu naświetlania na obniżenie stężenia badanych EDCs w procesie UV/TiO₂ modelowego odpływu ścieków zawierającego substancje organiczne i nieorganiczne

Źródło: Opracowanie własne

3.2. Proces fotokatalizy prowadzonej w obecności TiO₂ oraz węgla aktywnego (UV/TiO₂-AC) –ocena efektywności usuwania BPA w odniesieniu do procesu UV/TiO₂ oraz pojedynczej absorbancji na węglu aktywnym

Otrzymane wyniki w punkcie 3.1 (rys. 7) dowodzą, że proces fotokatalizy (UV/TiO₂) nie zawsze umożliwia osiągnięcie kompletnego rozkładu mikrozanieczyszczeń. Jednakże należy ponownie podkreślić, że efektywność samego procesu jest uwarunkowana wieloma czynnikami, takimi jak na przykład odczyn, skład roztworu, właściwości fizykochemiczne samego reagenta czy dawka zastosowanego katalizatora[48]. W oparciu o informacje z punktu 1.2 w kolejnym etapie badań przed

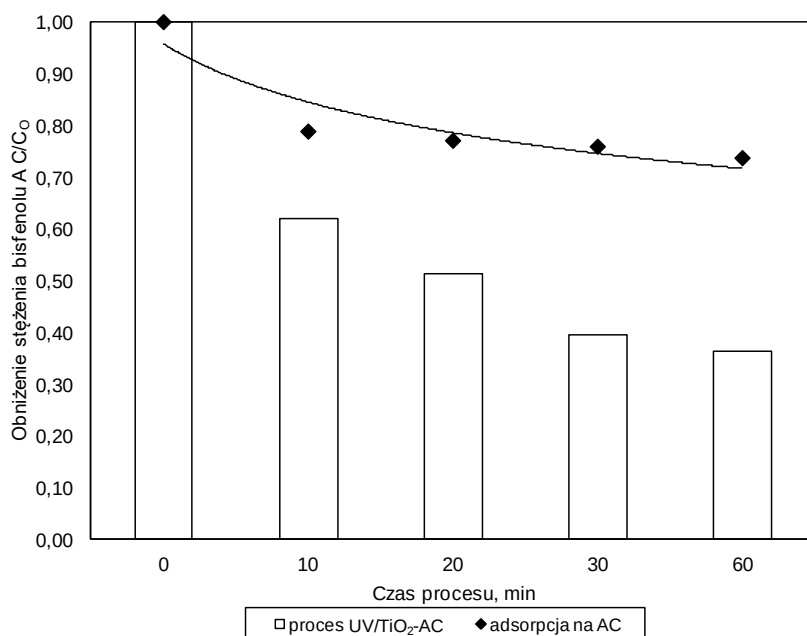
rozpoczęciem naświetlania wprowadzono do oczyszczanego roztworu węgiel aktywny (dawka 1-20 mg O_3/dm^3). Uzyskane wyniki badań porównano pod kątem skuteczności rozkładu bisfenolu A dla pojedynczego procesu adsorpcji badanego mikrozanieczyszczenia na węglu aktywnym. Na rysunku 8 przedstawiono zależność pomiędzy czasem naświetlania, a obniżeniem stężenia bisfenolu A w dwóch wcześniej wymienionych procesach dla dawki AC wynoszącej odpowiednio 1mg/dm³. Na podstawie otrzymanych wyników można zauważyć, że efektywność procesu fotokatalizy prowadzonej w obecności wybranej dawki węgla aktywnego jest porównywalna do fotokatalizy prowadzonej wyłącznie z użyciem TiO_2 . Oba procesy pozwalają uzyskać stopień eliminacji wynoszący około 45% po 60 minutach naświetlania. Proces pojedynczej adsorpcji bisfenolu A na powierzchni węgla aktywnego w przypadku obranej dawki węgla charakteryzował się niską efektywnością. Po 60 minutach trwania procesu stężenie bisfenolu A zmniejszyło się tylko o 16%.



Rysunek 8. Obniżenie stężenia bisfenolu A w procesie fotokatalizy (UV/TiO₂-AC) dla modelowego odpływu ścieków, dawka AC=1 mg/dm³

Źródło: Opracowanie własne

Z kolei gdy zastosowano pięciokrotnie wyższą dawkę węgla aktywnego (5 mg/dm³) usunięcie związku po 20 minutach naświetlania wynosiło 50% (rysunek 9). Po 60 minutach trwania procesu nastąpiło obniżenie stężenia bisfenolu A do ok. 36%. W pojedynczym procesie adsorpcji obniżenie stężenia badanego mikrozanieczyszczenia było o 10% wyższe niż w przypadku gdy zastosowano dawkę węgla wynoszącą 1 mg/dm³.



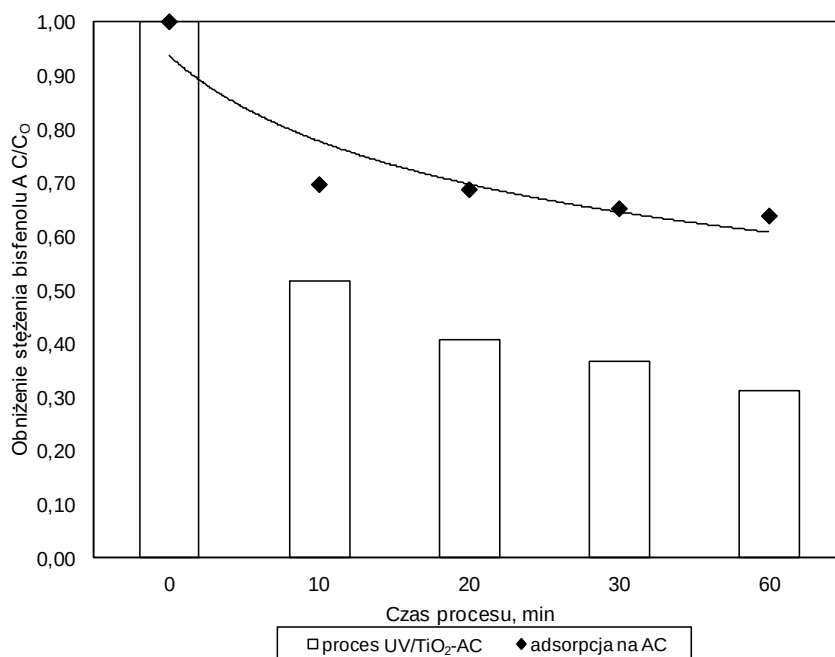
Rysunek 9. Obniżenie stężenia bisfenolu A w procesie fotokatalizy (UV/TiO₂-AC) dla modelowego odpływu ścieków, dawka AC=5 mg/dm³

Źródło: Opracowanie własne

W dalszej kolejności zastosowano dawkę węgla aktywnego wynoszącą odpowiednio 10 mg/dm³ (rysunek 10). Na podstawie otrzymanych wyników można zauważyć, że podczas zwiększenia dawki AC z 5 mg/dm³ do 10 mg/dm³ w procesie UV/TiO₂-AC zaobserwowano wzrost efektywności eliminacji bisfenolu A w początkowym czasie naświetlania (do 20 minut) o około 10%. Natomiast po 60 minutach trwania procesu uzyskane rezultaty były porównywane dla obu zastosowanych dawek (dla dawki AC równej 5 mg/dm³ stopień eliminacji wynosił odpowiednio 35%, a dla dawki 10 mg/dm³, odpowiednio 32%).

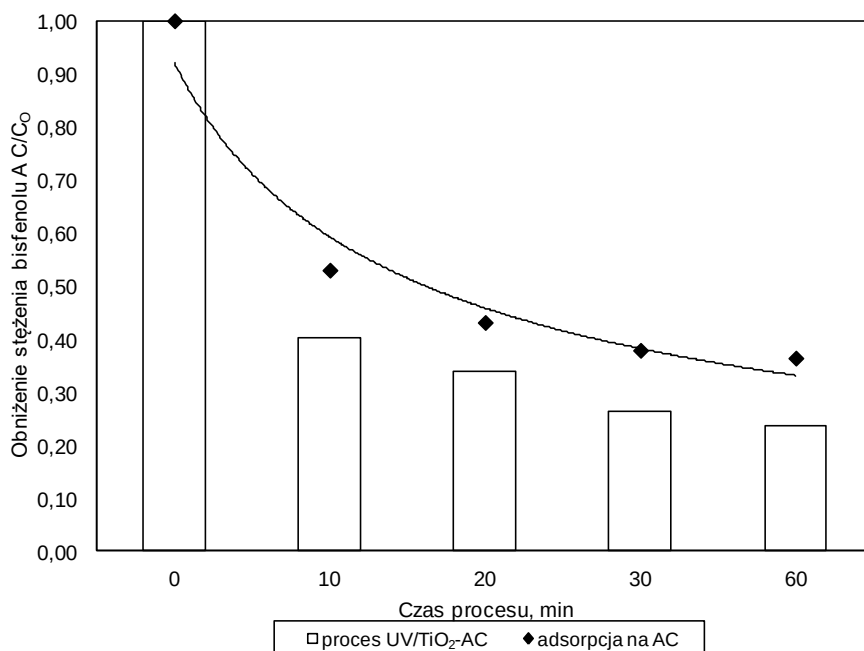
Na rysunku 11 przedstawiono zależność pomiędzy czasem naświetlania, a obniżeniem stężenia bisfenolu A w obu badanych procesach dla dawki węgla aktywnego wynoszącej 20 mg/dm³.

Dla wybranej dawki węgla aktywnego proces pojedynczej adsorpcji prowadzi do eliminacji bisfenolu A do poziomu 36% (po 60 minut trwania procesu). Zbliżony efekt był obserwowany po tym samym czasie dla procesu UV/TiO₂-AC dla dawki węgla 5 mg/dm³ (rysunek 9). Proces łączny umożliwił osiągnięcie stopienia eliminacji wynoszącej ok. 80% po 60 minutach naświetlania.



Rysunek 10. Obniżenie stężenia bisfenolu A w procesie fotokatalizy (UV/TiO₂-AC) dla modelowego odpływu ścieków, dawka AC=10 mg/dm³

Źródło: Opracowanie własne



Rysunek 11. Obniżenie stężenia bisfenolu A w procesie fotokatalizy (UV/TiO₂-AC) dla modelowego odpływu ścieków, dawka AC=20 mg/dm³

Źródło: Opracowanie własne

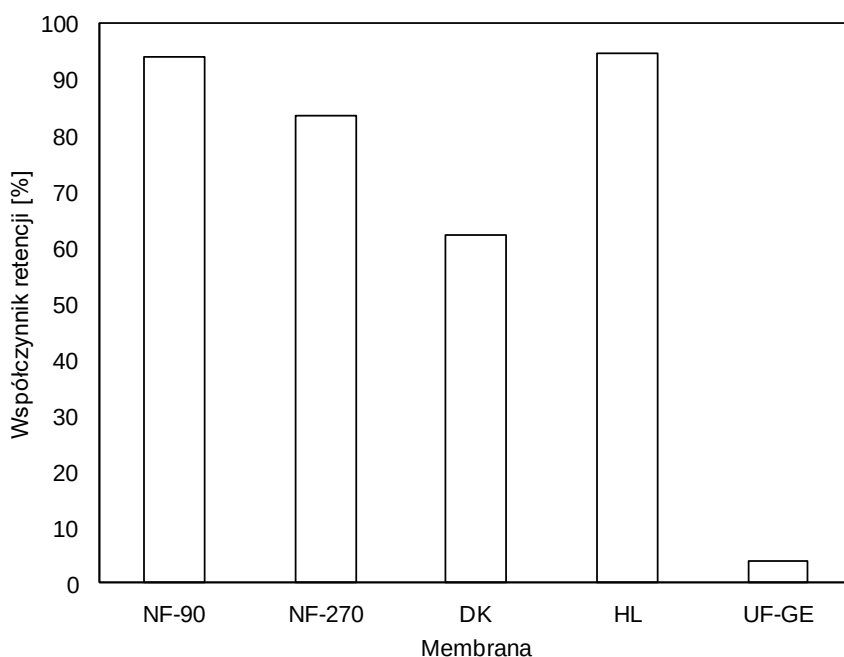
Na podstawie otrzymanych wyników można zaobserwować wyraźny efekt synergii pomiędzy dodatkiem węgla aktywnego a skutecznością eliminacji bisfenolu A w procesie fotokatalizy prowadzonej z użyciem TiO₂. Podobną zależność wykazali w swoich badaniach García-Muñoz i inn. [34]. Autorzy badali efektywność rozkładu fenolu (stężenie początkowe 50 mg/dm³) z roztworu przygotowanego na bazie wody zdejonizowanej w procesie UV/TiO₂ oraz w procesie UV/TiO₂-AC. Zastosowana dawka TiO₂ była stała i wynosiła 500 mg/dm³. W przypadku pojedynczego procesu fotokatalizy z użyciem TiO₂ stopień eliminacji badanego związku wynosił 62 %, natomiast dla dawki AC wynoszącej odpowiednio 100mg/dm³ wzrósł do ok 83%.

Dla zastosowanej dawki AC efektywność pojedynczego procesu adsorpcji wynosiła tylko 33%.

3.3. Nisko- i wysokociśnieniowe techniki membranowe

3.3.1. Wpływ rodzaju membrany i procesu na efektywność usuwania bisfenolu A z roztworu wody zdejonizowanej

Na rysunku 12 przedstawiono zależność pomiędzy współczynnikiem retencji usuwanego mikrozanieczyszczenia, a rodzajem membrany dla roztworu wody zdejonizowanej.



Rysunek 12. Wpływ rodzaju membrany oraz procesu na efektywność usuwania bisfenolu A z roztworu wody zdejonizowanej

Źródło: Opracowanie własne

Wartości współczynników retencji bisfenolu A kształtowały się w zakresie od ok. 5% (dla membrany UF-GE) do ok. 94% (dla membrany NF-90 i HL). Różnice w skuteczności usuwania bisfenolu A dla badanych membran wynikały z ich odmiennych właściwości fizyczno-chemicznych, w tym faktu, że były to membrany z dwóch różnych grup procesów tj. ultra-i nanofiltracyjne.

Analizując wpływ rodzaju membrany i jej właściwości na efektywność usuwania badanego mikrozanieczyszczenia należy wziąć pod uwagę zarówno jej graniczną masę molową jak i właściwości hydrofobowo-hydrofilowe [49-50]. Szczególnie w przypadku porównywania membran nanofiltracyjnych pochodzących od różnych producentów. Parametrem reprezentującym hydrofobowo-hydrofilowe właściwości membrany jest jej kąt zwilżania, który dla badanych w ramach pracy membran został podany w tabeli 1. Według danych literaturowych [49] wraz z wzrostem wartości kąta zwilżania następuje wzrost hydrofobowości powierzchni membrany, a co się z tym wiąże wzrasta również intensywność zjawiska adsorpcji jak i retencja mikrozanieczyszczeń. Dlatego wysoka retencja bisfenolu A obserwowana w przypadku membrany NF-90 nie jest zaskoczeniem. Z kolei trudny do wytłumaczenia jest fakt dlaczego zbliżonymi właściwościami separacyjnymi wobec bisfenolu A charakteryzowała się również membrana HL. Analizując dane z tabeli 1 można zauważyć, że membrany NF-90 oraz HL charakteryzują się zbliżonymi właściwościami transportowymi o czym świadczy wartość objętościowego strumienia permeatu. Z kolei wartości tego parametru była o wiele wyższe dla tych membran, niż w przypadku pozostałych. Z tego względu można

przypuszczać, że w przypadku membrany HL ten parametr ma istotny wpływ na jej właściwości separacyjne względem bisfenolu A.

Najniższa wartość współczynnika retencji bisfenolu A w przypadku membrany UF-GE jest powodowana faktem, że jest to membrana z pogranicza procesu ultra- i nanofiltracji, której graniczna masa molowa (1000 Da, tabela 1) ponad sześciokrotnie przewyższała wartość tego parametru dla typowej membrany nanofiltracyjnej np. membrana NF-90 (150 Da).

Podczas tego etapu badań nie obserwowano zmian we właściwościach transportowych badanych membran.

3.3.2. Efektywność usuwania bisfenolu A z odpływu modelowego i rzeczywistego

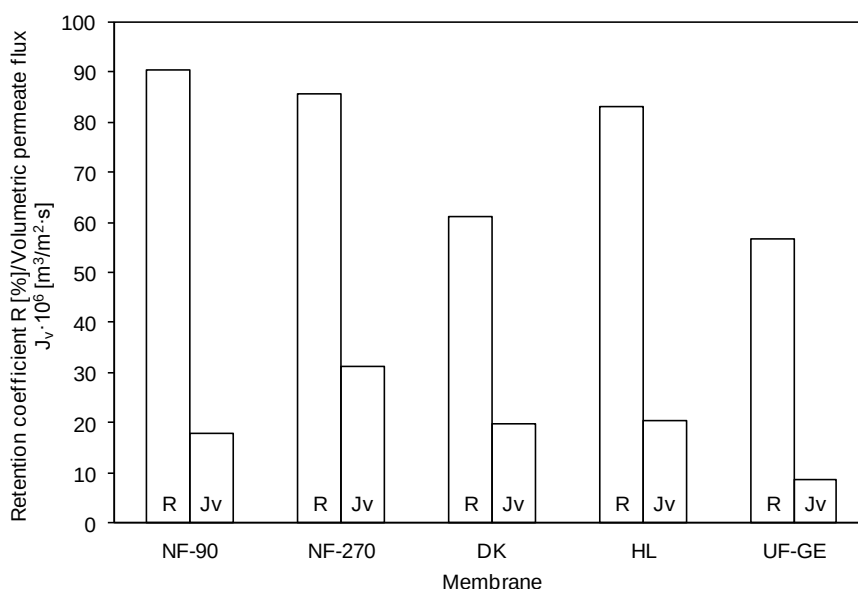
Jak donosi przedmiotowa literatura [51-52] oceniając efektywność procesu filtracji membranowej pod kątem eliminacji mikrozanieczyszczeń bezwzględnie należy również przeprowadzić badania z wykorzystaniem roztworów zawierających dodatkowo inne substancje organiczne i nieorganiczne, których zadaniem jest zainicjowanie zjawiska foulingu i/lub skalingu membrany. Zjawiska te zwykle towarzyszą filtracji membranowej przyczyniając się do obniżenia wydajności membrany. W związku z powyższym w kolejnym etapie badań wykorzystano odpływ modelowy zawierający oprócz bisfenolu A modelowe substancje organiczne i nieorganiczne.

Efektywność usuwania bisfenolu A z odpływu modelowego w przypadku wszystkich badanych membran nanofiltracyjnych (rys. 13) była zbliżona do wyników uzyskanych dla roztworu wody zdejonizowanej (rys. 12). Jednakże w tych warunkach filtracji

znacznie obniżył się objętościowy strumień permeatu większości badanych membran, a szczególnie membrany NF-90 charakteryzującej się wysoką wartością kąta zwilżania (rys. 13). Natomiast w procesie ultrafiltracji (membrana UF-GE) zaobserwowano zarówno znaczne obniżenie objętościowego strumienia permeatu jak również ponad dwunastokrotny wzrost współczynnika retencji bisfenolu A (rys. 13) w porównaniu do filtracji wody zdejonizowanej (rys. 12). Wskazuje to na występowanie, w tym przypadku dodatkowych zjawisk wpływających na separację badanego mikrozanieczyszczenia. Wymienić tu można np. tworzenie kompleksów pomiędzy cząsteczkami bisfenolu A i innymi wielkocząsteczkowymi substancjami organicznymi obecnymi w roztworze, które są skutecznie zatrzymywane przez membranę ultrafiltracyjną. Dodatkowo na skutek odkładania substancji organicznych i nieorganicznych na powierzchni membrany mamy do czynienia z powstawaniem tzw. membrany wtórnej o porowatości mniejszej niż pory pierwotnej membrany, co również przyczynia się do polepszenia właściwości separacyjnych. Wiele z tych zjawisk zostało wyjaśnionych w pracy [53].

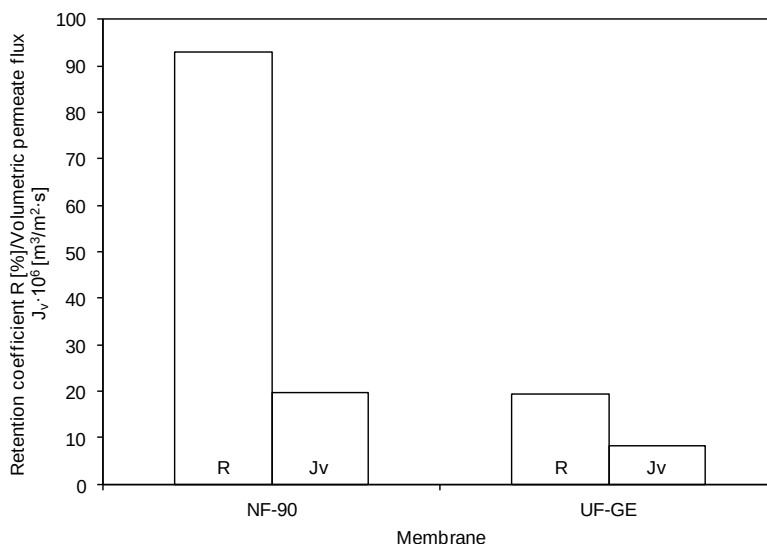
W końcowym etapie badań oceniono współczynnik retencji bisfenolu A oraz wydajność wybranych membran tj. NF-90 i UF-GE podczas filtracji odpływu rzeczywistego. Wyniki tych badań przedstawiono na rysunku 14. Wartość współczynnika retencji bisfenolu A podczas filtracji odpływu rzeczywistego na membranie nanofiltracyjnej NF-90 wynosiła powyżej 90% przy czym tak jak w przypadku filtracji odpływu modelowego objętościowy strumień permeatu podczas trwania procesu znacznie obniżył się. Natomiast w przypadku membrany ultrafiltracyjnej UF-GE wartość współczynnika retencji była o wiele

niższa i wynosiła ok. 20%. Również w tym przypadku objętościowy strumień permeatu obniżył się w porównaniu do wydajności membrany przed filtracją. Podkreślić należy również fakt, że efektywność procesu ultrafiltracji w przypadku oczyszczania odpływu rzeczywistego była zupełnie inna niż w przypadku odpływu modelowego. Podsumowując można stwierdzić, że pojedynczy proces ultrafiltracji nie powinien być rozpatrywany do wykorzystania w tego typu aplikacjach.



Rysunek 13. Współczynniki retencji bisfenolu A oraz wydajność membran podczas filtracji odpływu modelowego

Źródło: Opracowanie własne



Rysunek 14. Współczynniki retencji bisfenolu A oraz wydajność wybranych membran podczas filtracji odpływu rzeczywistego

Źródło: Opracowanie własne

W próbkach permeatu po nanofiltracji odpływu rzeczywistego stwierdzono również wysokie obniżenie wskaźników ogólnych związanych z obecnością substancji nieorganicznych i organicznych tj. przewodność właściwa obniżyła się do poziomu przekraczającego 90%, a absorbancja w UV 254 nm do poziomu przekraczającego 98%.

4. Wnioski

1. W oparciu o przeprowadzone badania dotyczące eliminacji wybranych związków należących do grupy EDCs wykazano, że na skuteczność procesu UV/TiO₂ istotny wpływ ma zarówno rodzaj matrycy środowiskowej jak i właściwości fizykochemiczne usuwanego związku.
2. W ramach pracy udokumentowano również zjawisko fotosensybilizacji.

3. Ponadto określono, że łączne wykorzystanie fotokatalizy z użyciem TiO_2 i adsorpcji na węglu aktywnym (UV/ TiO_2 -AC) jest korzystniejsze niż stosowanie tych procesów w układach pojedynczych.
4. W przypadku oceny separacji BPA w procesach ultra- i nanofiltracji wykazano,
że współczynnik retencji badanego związku zależał zarówno od rodzaju procesu jak i właściwości fizykochemicznych użytej membrany. Stwierdzono, że pojedynczy proces ultrafiltracji jest mało skuteczny w aspekcie eliminacji małocząsteczkowego bisfenolu A w przeciwieństwie do procesu nanofiltracji. Jednakże w przypadku wspomnianego procesu istotny jest dobór odpowiedniej membrany.
5. Istotny dla procesów nanofiltracji był również rodzaj oczyszczanej matrycy wodnej. Obserwowana wyższa retencja badanego związku w tym procesie w przypadku filtracji odpływu modelowego była skutkiem występowania w roztworze dodatkowych zjawisk, które nie zawsze mogą wystąpić w przypadku oczyszczania rzeczywistych strumieni wodnych.
6. Określono również, że najwyższa skuteczność usuwania bisfenolu A możliwa jest do uzyskania na membranach charakteryzujących się wysokimi wartościami objętościowego strumienia permeatu. Jednak biorąc pod uwagę zjawisko obniżania wydajności membrany na skutek foulingu czy też skalingu to drugim kryterium wyboru membrany powinna być wartość kąta zwilżania. Membrany o wysokich wartościach tego paramteru są bardziej podatne na zjawiska niekorzystne towarzyszące filtracji membranowej.

7. Ponadto wykazano, że graniczna masa molowa membrany nie zawsze jest dobrym wyznacznikiem jej właściwości separacyjnych.
8. Dodatkową zaletą procesu nanofiltracji jest fakt, że umożliwia on również skuteczne doczyszczanie odpływów z oczyszczalni ścieków pod kątem innych substancji organicznych i nieorganicznych.

Literatura:

1. Aquastat: *Water Uses*, Food and Agriculture Organization of the United, 2013.
2. UN-Water: *International Decade for Action “Water for Life” 2005–2015*, United Nations Department of Economic and Social Affairs, 2013.
3. Prüss-Üstün A., Bos R., Gore F., Bartram J.; *Safer Water. Better Health: Costs, Benefits and Sustainability of Interventions to Protect and Promote Health*, 2008
4. UN-Water, World Water Day 2007.
5. Sarkar B., Venkateshwarlu N., Nageswara Rao R., Bhattacharjee C., Kale R.: *Potable water production from pesticide contaminated surface water – a membrane based approach*, *Desalination* 204, 2007; str. 368–373.
6. Harisha R.S., Hosamani K.M., Keri R.S., Nataraj S.K., Aminabhavi T.M.: *Arsenic removal from drinking water using thin film composite nanofiltration membrane*, *Desalination*, nr 252, 2010; str. 75–80.
7. Saitúa H., Giannini F., Padilla A.P.: *Drinking water obtaining by nanofiltration from waters contaminated with glyphosate formulations: process evaluation by means of toxicity tests and studies*

- on operating parameters*, Journal of Hazardous Materials, nr 227–228, 2012; str. 204–210.
8. Gibs J., Stackelberg P.E., Furlong E.T., Meyer M., Zaugg S.D., Lippincott R.L.: *Persistence of pharmaceuticals and other organic compounds in chlorinated drinking water as a function of time*, Science of the Total Environment, nr 373, 2007; str. 240–249.
 9. Radjenović J., Petrović M., Ventura F., Barceló D.: *Rejection of pharmaceuticals in nanofiltration and reverse osmosis membrane drinking water treatment*. Water Research, nr 42, 2008; str. 3601–3610.
 10. Bart A.J.: *Photoelectrochemistry*. Science, Science, nr 207, 1980, str. 139-144.
 11. Braslavsky S.E., Segalla A.: *Effects of substituents on the photochemical and photophysical properties of main group metal phthalocyanines*, Pure and Applied Chemistry, nr 1, 2002, str: 641-648.
 12. Schuster D.I.: *Photochemistry*, Nature , nr. 5345, 1972, str. 287-287.
 13. Mills A., Le Hunte S. J.: *An Overview of Semiconductor Photocatalysis*, Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry, nr 7, 1997, str. 1-35.
 14. Wolkenstejn F.F.: *Elektronowa teoria katalizy na półprzewodnikach*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1961.
 15. Grzybowska-Świerkosz B.: *Elementy katalizy heterogenicznej*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1993.
 16. Konstantinou I.K., Albanis T.A.: *Photochemical Fate of Organic Booster Biocides in the Aquatic Environment*, Applied Catalysis B, nr 49, 2004, str. 1-14.

17. Fujishima A., Hashimoto K. Watanabe T.: *TiO₂ Photocatalysis: Fundamentals and Applications*, BKC, Inc., Tokyo, 1999.
18. Ziółek M., Nowak I.: *Kataliza heterogeniczna: wybrane zagadnienia*, Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza, Poznań, 1999.
19. Carp O., Huisman C.L., Reller A.: *Photoinduced reactivity of titanium dioxide*, Progress in Solid State Chemistry, nr 1, 2004, str. 33-177.
20. Linsebigler A.L., Lu G., Yates J.: *Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results*, Chemical Reviews , nr 95, 1995, str. 735-758.
21. Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W., Bahnemann D.W.: *Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis*, Chemical Reviews , nr 95, 1995, str. 69-96.
22. Poradnik fizykochemiczny. Praca Zbiorowa, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1974.
23. Kaniou S., Pitarakis K., Barlagianni I., Poullos I.: *Factors affecting diclofenac decomposition in water by UV-A/TiO₂ photocatalysis*. Chemosphere, nr 60, 2005, str. 372-380.
24. Chatzitakis A., Berberidou C., Paspaltsis I., Kyriakou G., Sklaviadis T., Poullos I.: *Electrochemical enhancement of solar photocatalysis: degradation of endocrine disruptor bisphenol-A on Ti/TiO₂ films*, Water Research, nr 42, 2008, str. 386-394.
25. Sakkas V.A., Calza P., Medana C., Villioti A.E., Baiocchi C., Pelizzetti E., Albanis T.: *Photocatalytic Decomposition of Amoxicillin Trihydrate Antibiotic in Aqueous Solutions under UV*, Environmental Research, nr 77, 2007, str. 135-144.

26. Coleman H.M., Eggins B.R., Byrne J.A., Palmer F.L.: *Photocatalytic degradation of 17- β -oestradiol on immobilised TiO₂*, Applied Catalysis B Environmental, nr 24, 2000, str. 1-5.
27. Cardoso da Silva J.C., Reis Teodoro J.A., de Cássia R.J., Afonso F., Sérgio F., Augusti R.: *Photodegradation of bisphenol A in aqueous medium: monitoring and identification of by-products by liquid chromatography coupled to high-resolution mass spectrometry*, Rapid Communications in Mass Spectrometry, nr 28, 2014, str. 987–994.
28. Kondrakova A.O., Ignateva A.N., Frimme F.H., Bräsec S., Horna H., Revelsky A.I.: *Activation of carbon-supported platinum catalysts by sodium for the low-temperature water-gas shift reaction*, Applied Catalysis B Environmental, nr 160, 2014, str. 106–114.
29. Serp P., Figueiredo J.L.(Eds.): *Carbon Materials for Catalysis*, John Wiley & Sons, 2009.
30. Agrios A.G., Pichat P.: *State of the art and perspectives on materials and applications of photocatalysis over TiO₂*, Journal of Applied Electrochemistry, nr. 35, 2005, str. 655–663.
31. Matos J., Laine J., Herrmann J.M.: *Synergy effect in the photocatalytic degradation of phenol on the suspended mixture of titanium and activated carbon*, Applied Catalysis B Environmental, nr. 18, 1998, str. 281–291.
32. Leary R., Westwood A.: *Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO₂ photocatalysis*, Carbon, nr. 49, 2011, str. 741–772.
33. Pastrana-Martínez L.M., Morales-Torres S., Papageorgiou S.K., Katsaros F.K., Romanos G.E., Figueiredo J.L., Faria J.L., Falaras P., Silva A.M.T.: *Photocatalytic behaviour of nanocarbon–TiO₂*

- composites and immobilization into hollow fibres*, Applied Catalysis B Environmental, nr 142–143, 2013, str. 101–111.
34. García-Muñoz P., Carbajo J., Faraldos M., Bahamonde A.: *Photocatalytic degradation of phenol and isoproturon: Effect of adding an activated carbon to titanium catalyst*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, nr. 287, 2014, str. 8–18.
 35. Rey A., Faraldos M., Bahamonde A., Casas J.A., Zazo J.A., Rodriguez J.J.: *Role of the activated carbon surface on catalytic wet peroxide oxidation*, Industrial & Engineering Chemistry Research., nr. 47, 2008, str. 8166–8174.
 36. Plakas K.V., Karabelas A.J.: *Removal of pesticides from water by NF and RO membranes - a review*, Desalination, nr 287, 2012, str. 255–265.
 37. Ormad M.P., Miguel N., Claver A., Matesanz J.M., Ovelleiro J.L.: *Pesticides removal in the process of drinking water production*, Chemosphere, nr 71, 2008, str. 97–106.
 38. Jiang H., Adams C.: *Treatability of chloro-s-triazines by conventional drinking water treatment technologies*, Water Research, nr. 40, 2006, str. 1657–1667.
 39. Baker R.W.: *Membrane technology and applications*. John Wiley and Sons, 2012.
 40. Drioli E., Giorno L.: *Membrane operations: innovative separations and transformations*, John Wiley and Sons, 2009.
 41. Ismail M.: *Sustainable membrane technology for energy, water and environment*, John Wiley and Sons, 2012.

42. Norman N.L.: *Advanced Membrane Technology and Applications*, John Wiley and Sons, 2008.
43. Kamińska G., Dudziak M., Bohdziewicz J., Kudlek E.: *Ocena skuteczności usuwania wybranych substancji aktywnych biologicznie w procesie nanofiltracji*, Proceedings of ECOpole 2015 – in press.
44. Zhang Z., Feng Y., Liu Y., Sun Q., Gao P., Ren N. J.: *Kinetic degradation model and estrogenicity changes of EE2 (17 α -ethinylestradiol) in aqueous solution by UV and UV/H₂O₂ technology*, Journal Of Hazardous Materials, nr. 181, 2010, str.1127–1133.
45. Matejczyk M., Zalewski P.: *Kosmos. Problemy Nauk Biologicznych*, nr 290, 2011, str. 17-32.
46. Cowan A.J., Barnett C.J., Pendlebury S.R., Barosso M., Sivula K., Gratzel M., Durrant J.R.: *Activation Energies for the Rate-Limiting Step in Water Photooxidation by Nanostructured α -Fe₂O₃ and TiO₂*, Journal of the American Chemical Society, nr 133, 2011, str. 10134-10140.
47. Rajeshwar K., Osugi M.E., Chanmanee W., Chenthamarakshan C.R., Zaroni M.V.B., Kajitichyanukul P., Krishmann-Ayer R. J.: *Heterogeneous Photocatalytic Treatment of Organic Dyes in Air, Aqueous Media*, Journal Of Photochemistry And Photobiology C Photochemistry Reviews, nr 9, 2008, str. 171-192.
48. Gottschalk C., Libra J.A., Saupe A.: *Ozonation of water and wastewater*, A practical guide to understanding ozone and its application, Wiley-VCH, New York. 2000.
49. Mänttäre M., Pihlajamäki A., Nyström M.: *Industrial membrane processes in the treatment of process waters and liquors*, Journal of Membrane Science, nr 280, 2006, str. 311–320.

50. Schäfer A.I., Akanyeti I., Semião A.J.: *Micropollutant sorption to membrane polymers: a review of mechanisms for estrogens*, Advances in Colloid and Interface Science, nr. 11, 2011, str. 100–117.
51. Amy G.: *Fundamental understanding of organic matter fouling of membranes*, Desalination, nr. 231, 2008, str. 44–51.
52. Katsoufidou K., Yiantios S.G., Karabelas A.J.: *A study of ultrafiltration membrane fouling by humic acid and flux recovery by backwashing: Experiments and modeling*, Journal of Membrane Science, nr. 266, 2005, str. 40–50.
53. Dudziak M.: *Separacja mikrozanieczyszczeń estrogenicznych wysokociśnieniowymi technikami membranowymi*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2013.

Kamil Filipek¹⁾, Katarzyna Czerewko²⁾, Anna Gal²⁾

Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej

Wydział Biologii i Biotechnologii

¹⁾Zakład Biologii Molekularnej, ²⁾Zakład Genetyki i Mikrobiologii

SKN Mikrobiologów „Bakcyl”

ul. Akademicka 19, 20-033 Lublin

¹⁾kamilfilipek@wp.pl

Biosorpcja metali ciężkich ze ścieków

Biosorption of heavy metals from waste water

Słowa klucze: *biosorpcja, metale ciężkie, mikroorganizmy, środowisko, ścieki*

Keywords: *biosorption, heavy metals, microorganisms, environment, wastewater*

Streszczenie: Metale ciężkie są elementem skorupy ziemskiej, gdzie występują w postaci rud metali. Do środowiska naturalnie przedostają się w wyniku wybuchów wulkanów czy wietrzenia skał. Allochtonicznie metale ciężkie dostają się przez transport drogowy, wydobywanie rud oraz wprowadzanie ścieków z przemysłu nawozowego czy elektrochemicznego. Wysokie stężenie metali w środowisku powoduje stopniową akumulację w organizmach żywych, co powoduje efekt toksyczny. Do szczególnie niebezpiecznych metali ciężkich należą kadm, rtęć, ołów, arsen, nikiel. Skuteczną metodą ich usuwania jest biosorpcja, która polega na eliminacji zanieczyszczeń przez zastosowanie żywego lub martwego materiału biologicznego tj. bakterie, grzyby, glony. Analizując miejsce biosorpcji wyróżniamy sorpcję powierzchniową (otoczki), sorpcję zewnątrzkomórkową (ściana komórkowa), wewnątrzkomórkową (transport do cytoplazmy). Proces biosorpcji umożliwia regenerację biomasy, jest względnie tania i pozwala na odzyskanie metalu. Przy zastosowaniu żywej biomasy biosorpcja zachodzi w dwóch etapach – wiązanie metalu do ściany komórkowej, a następnie transport do cytoplazmy. Wysoka wydajność tego procesu jest uwarunkowana odpowiednimi warunkami środowiska tj. temperatura, pH i natlenienie roztworu. Najczęstsze mikroorganizmy stosowane w biosorpcji to *Bacillus* sp., *Escherichia coli*, *Aspergillus niger*, *Trichoderma* sp., *Saccharomyces cerevisiae*, *Candida* sp.

1. Wstęp

Wzrost rozwoju przemysłu i liczby ludności na świecie na przestrzeni lat spowodowało nagromadzenie odpadów przemysłowych i komunalnych. Doprowadziło to do zwiększonego skażenia środowiska w różne ksenobiotyki, wśród których możemy wskazać metale ciężkie. Ogólnie ilość i jakość połączeń metali ciężkich zależy od rodzaju przemysłu i surowców wykorzystywanych w produkcji. Niekontrolowane uwalnianie metali ciężkich do gleby i wody powoduje ogromne problemy zdrowotne, ponieważ nie można przeprowadzić ich w nietoksyczne formy i długo oddziałują na biocenozę. Metale takie jak arsen, kadm, chrom czy ołów już w niskich stężeniach wykazują działanie rakotwórcze i mutagenne. Choć niektóre metale np. cynk, miedź są kofaktorami enzymów czy składnikami fotosystemów [1]. Obecnie istnieje duża liczba metod, które są wykorzystywane do usuwania jonów metali ciężkich. Popularne metody chemiczne uwzględniają precypitację, wymianę jonów, procesy membranowe czy filtrację. Trudnością zastosowania tych metod jest zarządzanie powstającymi odpadami oraz wysoki koszt ich zastosowania. Natomiast wdrożenie metod bazujących na biologicznych materiałach tj. mikroorganizmy, glony i resztki roślinne pozwala na zredukowanie ilości odpadów oraz obniżenie kosztów eksploatacji [2].

2. Metale ciężkie

Metale ciężkie są podstawowymi składnikami skorupy ziemskiej, uznanymi za nieodnawialne bogactwa naturalne. Dawniej do atmosfery dostawały się w wyniku naturalnych procesów takich jak wybuchy wulkanów czy erozja skał. W obecnych czasach wzrasta ich stężenie w środowisku za sprawą działalności człowieka. Do antropogenicznych

procesów dostarczających metali ciężkich zaliczamy wydobycie rud metali, przetwarzanie rudy, intensywny transport drogowy czy przemysł elektrochemiczny. W wyniku tych procesów następuje przemieszczanie metali ciężkich w środowisku. Metale ciężkie w większych stężeniach powodują skażenie środowiska, natomiast w minimalnych stężeniach są składnikami organizmów. Uczestniczą w tworzeniu witamin, hormonów, kofaktory enzymów. Większość metali nie występuje w stanie wolnym tylko w postaci rud z dodatkowymi składnikami. Wszystkie metale zostały podzielone na niezbędne i toksyczne, żeliwne i nieżeliwne, lekkie i ciężkie oraz metale szlachetne.

Metale ciężkie to pierwiastki metali, których gęstość jest większa od $4,5 \text{ g/cm}^3$ i zaliczane są do pierwiastków śladowych. Ze względu na stopień zagrożenia dla środowiska wyróżniamy się cztery grupy pierwiastków metali ciężkich:

- pierwiastki o bardzo wysokim stopniu zagrożenia to Cd, Hg, Cr, Ag, Zn, Au, Sn;
- pierwiastki o wysokim stopniu zagrożenia to Mn, Mo, Se, Fe;
- pierwiastki o średnim stopniu zagrożenia to V, Ni, Co, W;
- pierwiastki o niskim stopniu zagrożenia to La, Zr, Nb, Ta [3];

Wzrastające stężenie metali ciężkich w środowisku jest spowodowane rosnącą liczbą ludności, co pociąga za sobą większą intensywność produkcji ścieków. Ścieki powstają w różnych technologicznych procesach, szczególnie w hucie, przy farbowaniu tkanin oraz przy produkcji pestycydów. Metale ciężkie wprowadzone do środowiska wykazują wysoką mobilność. Mogą zostać pobrane przez system korzeniowy rośliny, a w następstwie skażenia gleby ściekami przemysłowymi. Spożycie skażonych roślin przez ludzi czy zwierzęta,

doprowadza to do stopniowej akumulacji metali w organizmie wywołując efekt toksyczny. Metale ciężkie obecne w ściekach mogą występować w formie jonowej najbardziej toksycznej dla żywych organizmów, jony związane z ligandami oraz w formie wytrąconych cząsteczek. Ich obecność w ściekach jest uwarunkowana rozpuszczalnością, elementami towarzyszącymi, pH roztworu oraz potencjałem redox. Poniżej znajdują się metale ciężkie uszeregowane ze wzrastającym dopuszczalnym stężeniu w wodzie pitnej.

2.1. Rtęć

Największe dopuszczalne stężenie w wodzie pitnej 0,001 mg/l [4], w ściekach przemysłowych 0,1 mg/l [5]. Rtęć wykorzystywana jest przy produkcji środków ochrony roślin (pestycydy), produkcja baterii, sody kaustycznej, wytwarzaniu rtęci metalicznej oraz w przemyśle metalurgicznym. Do organizmu może przedostawać się przez układ pokarmowy, skórę i przenika do płodu przez łożysko. Związki rtęci w wodzie hamują biochemiczne procesy samooczyszczania wód. Rtęć ma zdolność kumulowania się w organizmie i może powodować problemy z pamięcią, uszkodzenia mózgu i nerek, wzrost ciśnienia oraz nowotwory. Jony rtęci przy wysokich dawkach działają żrąco na przewód pokarmowy [5].

2.2. Kadm

Największe dopuszczalne stężenie w wodzie pitnej 0,005 mg/l [4], w ściekach przemysłowych 0,4 mg/l [5]. Kadm znalazł zastosowanie w przemyśle galwanizerskim, przy produkcji barwników, środków ochrony roślin, wszelkich stabilizatorów polimerów czy tworzyw

sztucznych [3]. Do organizmu dostaje się przez układ oddechowy lub pokarmowy, a odkłada się głównie w wątrobie i nerkach. Podobnie jak rtęć ma zdolność kumulowania się, a jego długotrwałe oddziaływanie na organizm może spowodować uszkodzenie nerek, wątroby, płuc, systemu krwionośnego oraz wywołać chorobę nowotworową. Zatrucie kadmem powoduje chorobę „itai-itai” objawiającą się rozmiękczeniem kości i wzrostem ich kruchłości [5].

2.3. Ołów

Maksymalne stężenie w wodzie pitnej 0,01 mg/l [4], w ściekach 0,5 mg/l [5]. Jest jednym z toksycznych metali ciężkich, który znalazł zastosowanie w przemyśle petrochemicznym, metalurgicznym, przy wytwarzaniu baterii czy tworzyw sztucznych [6]. Ołów tworzy kompleksy z grupami hydroksylowymi enzymów powodując ich inaktywację, co uniemożliwia proces samooczyszczania wód oraz hamuje metabolizm porfiryn i hemoglobiny w organizmie [7]. Najlepszą drogą wnikania do organizmu jest układ oddechowy, a jego akumulacja zachodzi w tkance kostnej i narządach w postaci fosforanu (V) ołowiu (II). Powoduje uszkodzenie czerwonych krwinek, wątroby nerek, centralnego układu nerwowego oraz spontaniczne poronienia. U dzieci skażonych ołowiem występuje opóźniony rozwój umysłowy [5].

2.4. Arsen

Maksymalne stężenie w wodzie pitnej 0,01 mg/l [4], w ściekach 0,1 mg/l [5]. Zastosowanie arsenu w przemyśle jest niewielkie, stosuje się go do produkcji półprzewodników i polepszania niektórych stopów [8]. Do wody może dostać się ze stosowania pestycydów w rolnictwie [4].

Objawy zatrucia niską dawką arsenu ujawniają się po kilku latach w postaci nowotworów skóry, płuc, nerek czy też wątroby. Ostre zatrucie występuje do 30 godzin od skażenia i uwidacznia się spadkiem ciśnienia, zaburzeniem pracy układu nerwowego, krwimoczem i żółtaczką na skutek niewydolności wątroby [8].

2.5. Chrom

Najwyższe dopuszczalne stężenie w wodzie pitnej 0,02 mg/l [4], w ściekach przemysłowych 0,1 mg/l [5]. Znalazł zastosowanie w przemyśle galwanizerskim, przy produkcji barwników jako tlenek chromu (VI), tworzyw sztucznych oraz przy impregnacji drewna. Jon Cr^{3+} jest niemobilny, nie ma wpływu toksycznego, ale jon Cr^{6+} łatwo się przemieszcza, posiada silne właściwości utleniające i może być adsorbowany przez skórę. organizmu dostaje się przez układ oddechowy [7]. Długotrwałe oddziaływanie chromu może doprowadzić do owrzodzenia dwunastnicy, perforacji błony śluzowej jamy ustnej lub wywołać nowotwory [5].

2.6. Nikiel

Maksymalne stężenie w wodzie pitnej 0,02 mg/l [4], a w ściekach 0,5 mg/l [5]. Z powodzeniem nikiel stosuje się w przemyśle galwanizerskim przy powlekaniu stali, w przemyśle rafineryjnym oraz przy produkcji nawozów sztucznych [3]. Do wody może przedostawać się z rur wodociągowych i ze ściekami powyższych przemysłów. Do organizmu przenika przez układ oddechowy i pokarmowy [4]. Akumuluje się w węzłach limfatycznych, może spowodować zmianę w strukturze DNA/RNA oraz spowodować rozwój choroby nowotworowej [5].

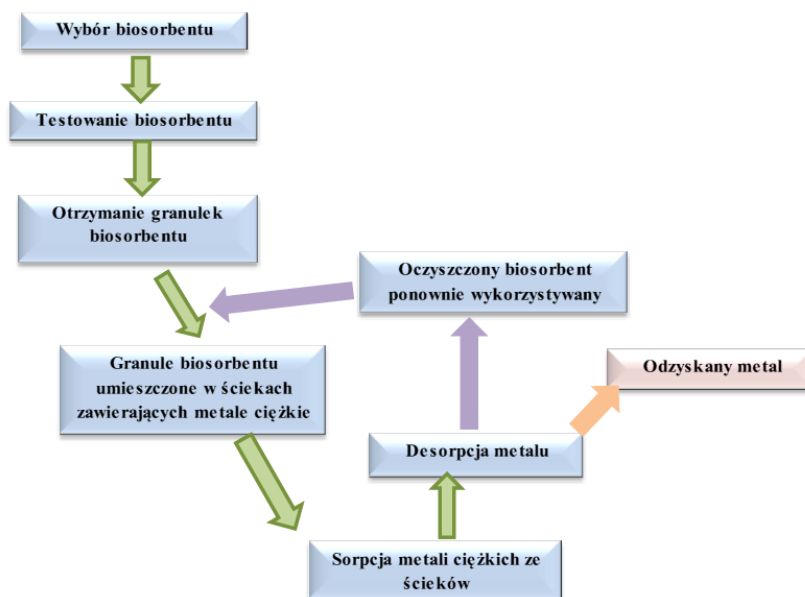
2.7. Miedź

Najwyższe dopuszczalne stężenie w wodzie pitnej 0,05 mg/l [4], a w ściekach przemysłowych 0,5 mg/l [5]. Miedź stosuje się w przemyśle metalurgicznym, przy produkcji środków ochrony roślin i nawozów [3]. Dodatkowo sole miedzi niszczą zakwit w zbiornikach i utleniania manganu w wodzie [4]. Miedź w niskich stężeniach jest elementem enzymów i przenośnikiem elektronów. W wysokich dawkach miedź wywołuje anemię, powoduje niewydolność wątroby i nerek, chorobę Wilsona (akumulacja miedzi prowadząca do uszkodzenia mózgu i wątroby). Dawka letalna dla człowieka wynosi 30g.

3. Biosorpcja

W ostatnich latach pojawiła się opcja wykorzystania biomasy mikrobiologicznej do procesu oczyszczania ścieków w odpowiedzi na chemiczne trendy. Zastosowanie mikroorganizmów w oczyszczaniu ścieków posiada więcej zalet w porównaniu do metod chemicznych. Biologiczna metoda jest tańsza, ma wysoką sprawność, minimalizuje wytwarzanie dodatkowych osadów, umożliwia regenerację biomasy czy odzyskanie metalu. Usuwanie metali ciężkich z różnych cieków wodnych przez ich zagęszczanie na powierzchni komórek określane jest procesem biosorpcji. Jako alternatywną definicję podaje się również, że biosorpcja jest procesem pobierania zewnątrzkomórkowego jak i wewnątrzkomórkowego przez mikroorganizmy związane z ich aktywnością metaboliczną. Powszechnie biosorpcję określa się, jako proces niezależny od metabolizmu komórkowego, w którym następuje powierzchniowe zawiązanie jonu metalu ciężkiego, w zależności od charakteru budowy chemicznej osłony komórkowej, liczebności,

rodzaju, stopnia rozmieszczenia liganda i jego powinowactwa do jonu metalu [9]. Proces biosorpcji obejmuje fazę stałą (biosorbent) oraz fazę cieczy (rozpuszczalnika), w której mogą być zawieszone składniki biosorbentu i adsorbatu. Wiązanie adsorbatu jest uzależnione od powinowactwa do biosorbentu oraz zachodzi przez różne mechanizmy, które zostaną omówione w dalszej części artykułu. Proces wiązania trwa do momentu ustalenia równowagi między ilością związanych adsorbatów do ilości pozostałych w roztworze. Mikroorganizmy wykształciły różne mechanizmy usuwania metali ciężkich z roztworu ścieków. Do mechanizmów usuwania metali zaliczamy transport przez błony komórkowe, adsorpcję do grup funkcyjnych ściany komórkowej, pułapkowanie w egzopolisacharydzie, wytrącanie do nierozpuszczalnych osadów, kumulacja wewnątrzkomórkowa, oraz tworzenie połączeń metaloorganicznych [9]. Udowodniono zdolność sorpcji metali ciężkich ze ścieków, kiedy ich stężenie mieści się w przedziale 1-20 mg/l [7]. Generalnie biosorpcja jest właściwością nieaktywnej, martwej biomasy mikroorganizmów, które wiążą jony metali ciężkich z rozcieńczonych wodnych roztworów. Biomasa działa jak wymiennicze jonowe, dzięki odpowiednim właściwościom ściany komórkowej. W przypadku żywej biomasy pobieranie metali jest procesem aktywnym i nazywanym bioakumulacją. Tabela 1 zawiera porównanie procesów biosorpcji oraz bioakumulacji, które te pojęcia są używane zamiennie. Na rysunku 1 zaprezentowano uogólniony schemat procesu biosorpcji metali ciężkich ze ścieków.



Rysunek 1. Schemat procesu biosorpcji z odzyskaniem metalu

Źródło: Opracowanie własne na podstawie: Alluri H. K. i in.: Biosorption: An eco-friendly alternative for heavy metal removal, African Journal of Biotechnology, nr 6, 2007, str. 2924-2931.

Tabela 1. Porównanie procesu biosorpcji i bioakumulacji

Cecha	Biosorpcja	Bioakumulacja
Definicja	Pasywny proces sorpcji przez ściany komórkowe martwej biomasy	Aktywny proces sorpcji przez żywą biomasę
Powinowactwo do metalu	Wysokie w dobrych warunkach	Toksyczność w przypadku pobierania metalu przez żywe komórki
Szybkość sorpcji metalu	Szybkie	Wolna
Selektywność	Słaba selektywność, różne wiązanie ligandów	Wyższa niż w biosorpcji, ale słabsza niż w procesach chemicznych
Temperatura	Szeroki zakres	Hamowana przez niskie temperatury

pH	Szeroki zakres	Niewielka zmiana w odczynie może hamować wzrost komórek
Energia	Nie wymagana lub potrzebna w niewielkich ilościach	Energia wymagana, zależna od aktywności błonowej ATPazy
Ponowne wykorzystanie	Biomasa może być wykorzystywana wielokrotnie	Limitacja wielokrotnego użycia ze względu na wewnątrzkomórkową akumulację

Źródło: Opracowanie własne na podstawie: Abbas H. S. i in.: Biosorption of heavy metals: A Review, Journal of Chemical Science and Technology, nr 3, 2014, str. 74-102Ahemad M., Kibret M.: Recent Trends in Microbial Biosorption of Heavy Metals: A Review, Biochemistry & Molecular Biology, nr 1, 2013, str. 19-26 Zabochnicka-Świątek M., Krzywonos M.: Potentials of Biosorptions and Bioaccumulation Processes for Heavy Metal Removal, Polish Journal of Environmental Studies, nr 2, 2014, str. 551-561.

Biosorpcja jako metoda usuwania metali ciężkich ze ścieków ma wiele zalet w porównaniu z metodami chemicznymi. Do zalet tych należą:

- zdolność do zatrzymywania wielu metali ciężkich z wszelkich odpadów,
- zastosowanie naturalnych, odnawialnych biomateriałów, które są tanie w produkcji,
- zdolność do oczyszczenia dużej ilości ścieków wynikająca z szybkiego tempa procesu,
- wysokie powinowactwo do metali znajdujących się w niskim stężeniu,
- niskie lub znikome zapotrzebowanie na dodatkowe substancje wzrostowe,
- efektywny przebieg biosorpcji w szerokim zakresie warunków fizyczno-chemicznych, nawet w obecności jonów magnezu i wapnia,
- niskie koszty eksploatacyjne,

- lepsze odzyskiwanie metali związanych w biomasie oraz niska ilość niebezpiecznych odpadów [7].

Odpowiednie warunki fizyko-chemiczne sprawiają, że biosorpcja zachodzi z odpowiednią szybkością i wydajnością, która jest ważna do osiągnięcia niskich kosztów procesu. Utrzymanie optymalnych warunków jest konieczne, aby zastosowany biosorbent nie ulegał żadnej niekontrolowanej degradacji, co wiązało by się z niższym tempem oczyszczania i produkcją dodatkowych odpadów. Do najważniejszych czynników fizyko-chemicznych wpływających na usuwanie metali należą:

3.1. pH roztworu

Parametr pH, czyli jego odczyn jest jednym z najważniejszych czynników warunkujących odpowiedni i efektywny przebieg biosorpcji. Ma on wpływ na sposób wiązania metalu do grup funkcyjnych występujących w ścianie komórkowej biomasy. Odczyn pH wpływa na rozpuszczalność jonów metali ciężkich w roztworze ścieków, które mogą zastąpić jony wodorowe H^+ na powierzchni komórek [10]. Pojemność biosorpcji kationów metali ciężkich zwiększa się wraz ze wzrostem jednostek pH. Prawdopodobnie jest to spowodowane wytworzeniem ładunków ujemnych na powierzchni biomasy, co umożliwia wiązanie kationów metali. Przy wartościach $pH < 7$ miejsca wiązania zlokalizowane w ścianie komórkowej są zablokowane przez jony wodorowe, które utrudniają dostęp kationów metali przez powstanie sił odpychających do grup funkcyjnych na powierzchni. Odwrotna sytuacja występuje przy wiązaniu anionów metali ciężkich, gdzie w niskich wartościach pH wiązanie anionów jest efektywniejsze

w wyniku dodatnio naładowanej powierzchni. Przy pH powyżej 7,0 efektywność wiązania jest niska ze względu na ujemne naładowanie powierzchni biomasy [11].

3.2. Temperatura

Do ważnych czynników biosorpcji należy temperatura ścieku, z którego sorbowany będzie metal. Szybkość biosorpcji metali ciężkich wzrasta wraz ze wzrostem temperatury w odpowiedzi na wyższą aktywność substancji powierzchniowych oraz energii kinetycznej metali. Jednakże zbyt wysoka temperatura może spowodować uszkodzenie substancji powierzchniowych odpowiedzialnych za wiązanie metali [12]. Dla procesu biosorpcji najoptymalniejszym zakresem temperatur jest przedział 20-35°C, gdzie wiązanie metali jest bardzo wydajne. Ustalenie odpowiedniej temperatury dla różnych mikroorganizmów następuje na drodze doświadczeń. Biosorpcja jest procesem egzotermicznym, więc najwydajniejsze wiązanie metali będzie przebiegało w niższych temperaturach [13]. Dobrą wizualizacją efektu temperatury jest porównanie wydajności sorpcji jonu miedzi (II) przez szczepy *Arthrobacter* sp. Sphe3 i *Bacillus sphaericus*. W przedziale temperatur 20-40°C wydajność sorpcji Cu^{2+} spadała dla *Arthrobacter* sp. Sphe3, a rosła dla *B. sphaericus* [14].

3.3. Zagęszczenie biomasy

Stopień zagęszczenia aktywnej biomasy wpływa na tempo i efektywność sorpcji metali ciężkich ze ścieków. Wzrost koncentracji biomasy do pewnego stopnia prowadzi do wzrostu usuwania metali ciężkich przez większą liczbę miejsc adsorbujących [15]. Przekroczenie

pewnego stężenia określonego dla konkretnego biosorbenta powoduje zmniejszenie ilości sorbowanych metali. Jest to związane z powstającymi zakłóceniami elektrostatycznymi między poszczególnymi komórkami biomasy oraz ograniczeniem miejsc wiążących [7]. Za przykład może posłużyć sorpcja jonów arsenu As^{3+} i As^{5+} , w którym wzrost koncentracji biomasy powyżej 1-2 g/l spowodował spadek sorpcji tych jonów [16].

3.4. Stężenie początkowe jonów

Początkowe stężenie jonów jest jednym z ważniejszych parametrów w biosorpcji, ponieważ daje siłę napędową do pokonania oporu w procesie transferu jonów ze ścieków do aktywnej biomasy. Ilość zaadsorbowanych jonów metali ciężkich zwiększa się na jednostkę masy biosorbentu [17]. Niskie stężenie jonów w roztworze ścieków mogą wzmacniać oddziaływanie z miejscami wiązań na biosorbentach. Natomiast w wyższych stężeniach usuwanie metali z wodnych nieczystości jest na stałym poziomie, prawdopodobnie ze względu na wysycenie miejsc wiążących. Wynika z tego zależność, że dla danego stężenia biomasy adsorpcja metalu zwiększa się wraz ze wzrostem początkowego stężenia jonów [10].

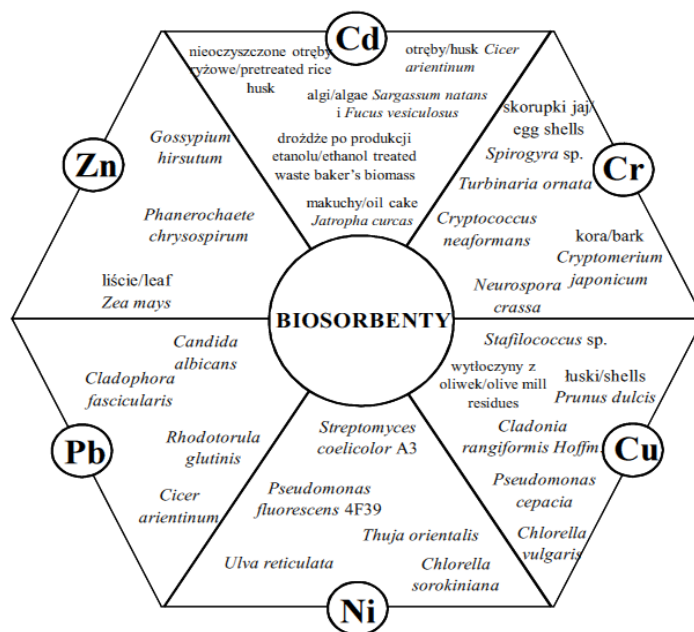
3.5. Interferencja jonów

Obecne w ściekach kationy metali lekkich oraz aniony mogą konkurować z jonami metali ciężkich o miejsca wiążące na sorbencie. Taka konkurencja między jonami powoduje spadek wydajności wiązania metali ciężkich, co skutkuje niską efektywnością oczyszczania danego ścieku [10]. Występowanie jonów Mn^{2+} , K^+ , Mg^{2+} w stężeniu równomolowym nie przeszkadzała w usuwaniu jonu Zn^{2+} ze ścieków.

Natomiast hamujący efekt na sorpcję jonu Zn^{2+} wykazywały jony Ca^{2+} , Pb^{2+} [18]. Chociaż obecność jonów Ca^{2+} i Na^{+} w ściekach zwiększały zdolność sorpcyjną *Pseudomonas aeruginosa* wobec jonów Ni^{2+} i Cu^{2+} [19].

4. Biosorbenty

Biosorbentem możemy nazwać każdy materiał biologiczny, który wykazuje powinowactwo do organicznych i nieorganicznych zanieczyszczeń, co oznacza, że ma potencjał w oczyszczaniu. Po przeprowadzeniu doświadczeń selekcyjnych, które uwzględniają rodzaj biosorbenta, koszty produkcji, wydajność usuwania metalu i selektywność w stosunku do metalu, można zastosować dany biosorbent do oczyszczania ścieków. Przed przemysłowym zastosowaniem wybranego biosorbenta należy sprawdzić i ewentualnie poprawić jego zdolności sorbowania metali ciężkich ze ścieków [20]. Ma to na celu zwiększenie efektywności oczyszczania ścieków z odzyskaniem metalu, obniżenie efektu toksycznego metali ciężkich, ograniczenie kosztów związanych z utrzymaniem biomasy. Do stosowanych biosorbentów należą bakterie, grzyby strzępkowe, drożdże, algi, odpady rolne np. siano, słoma, produkty naturalne tj. wełna, łupinki orzechów, liście roślin, kora dębu korkowego, chitozan [21]. Duża ilość zaadsorbowanych metali ciężkich tj. Pb, Hg, Cr, Zn może stanowić w poszczególnych komórkach biomasy około 25% ich suchej masy. Niektóre biosorbenty mogą wiązać ogromną liczbę metali, a tylko część może wykazywać powinowactwo tylko do określonych jonów metali ciężkich [9]. Rysunek 2 przedstawia biosorbenty, które wykazują największe powinowactwo do danych metali ciężkich oraz są stosowane najczęściej w procesie biosorpcji.

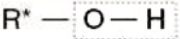
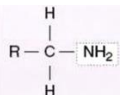
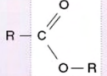
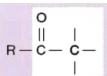
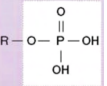


Rysunek 2. Naturalne biosorbenty stosowane w biosorpcji metali ciężkich ze ścieków

Źródło: Mudhoo A. i in.: Removal of heavy metals by biosorptionenviro, Chemistry Letters, nr 10, 2012, str. 109-117.

Ściany komórek biomasy zbudowane są z polisacharydów i białek, które posiadają wiele wolnych grup funkcyjnych. Dzięki obecności tych wolnych grup może nastąpić reakcja przyłączenia jonu metalu ciężkiego, a odłączenie jonu wodorowego. Do wystąpienia reakcji wymiany w odpowiednim kierunku roztwór ścieku musi posiadać odpowiedni odczyn pH [2]. W tabeli 2 przedstawiono najważniejsze grupy funkcyjne zaangażowane w sorpcję jonów metali ciężkich oraz rodzaje związków, w których są zlokalizowane. Symbol R we wzorze oznacza resztę alkilową reprezentowaną przez CH_2 - lub CH_3CH_2 - [22].

Tabela 2. Rodzaje, nazwy grup funkcyjnych w sorpcji oraz związki występowania

Wzór strukturalny	Nazwa grupy funkcyjnej	Miejsce występowania
	Hydroksylowa	Alkohole, węglowodany
	Aminowa	Białka, kwasy nukleinowe
	Karboksylowa	Białka, kwasy organiczne, kwasy tłuszczowe
	Estrowa	Lipidy
	Sulfhydrylowa	Aminokwas cysteina, białka
	Karbonylowa zewnętrzna	Aldehydy, węglowodany
	Karbonylowa wewnętrzna	Ketony, węglowodany
	Fosforanowa	Kwasy nukleinowe, nośniki energii (ATP, GTP)

Źródło: Wang J., Chen C.: Biosorbents for heavy metals removal and their future, *Biotechnology Advances*, nr 27, 2009, str. 195-226.

Dodatkowo mikrobiologiczne biosorbenty mają wysoki stosunek powierzchni do objętości oraz doskonałe zdolności do sorpcji metali ciężkich ze ścieków. Dzięki temu mogą zmniejszać stężenie metali z roztworu ścieków z ppm (10^{-6}) do ppb (10^{-9}) i są dobrą alternatywą dla chemicznych adsorbentów [20]. Do biologicznych sorbentów zaliczamy:

4.1. Bakterie

Bakterie są najliczniejszymi mikroorganizmami na Ziemi, gdzie ich liczebność w glebie przekracza wartość 10^{18} g [23]. Znalazły one zastosowanie w procesie biosorpcji ze względu na swój mały rozmiar, kosmopolityczność, wzrost w ściśle określonych warunkach oraz zdolność przetrwania w zanieczyszczonym środowisku [24]. Powierzchnie ścian komórkowych bakterii Gram-dodatnich i Gram-ujemnych są naładowane ujemnie. Za taki ładunek odpowiedzialne są kwasy tejchoiowe u Gram-dodatnich, a u Gram-ujemnych lipopolisacharyd (LPS). Do ujemnej powierzchni bakterii najlepiej są adsorbowane kationy metali ciężkich [25]. Wiązanie kationów metali u Gram-dodatnich następuje przez grupy karboksylowe peptydoglikanu oraz grupy fosforanowe kwasów tejchojowych [26]. Natomiast u Gram-ujemnych bakterii wiązanie kationów metali zachodzi przy interakcji grup fosforanowych lipopolisacharydu i fosfolipidów oraz grup karboksylowych peptydoglikanu [25]. Dodatkowymi elementami mogącymi wiązać jony metali są zewnątrzkomórkowe polimery i białkowa warstwa S. U cyjanobakterii głównymi miejscami sorpcji metali są grupy karboksylowe peptydoglikanu oraz egzopolisacharyd-śluzowate otoczki [27]. Adsorpcja metali ciężkich do powierzchni jest procesem przebiegającym w dwóch etapach. W pierwszym etapie następuje interakcja jonów metali z reaktywnymi grupami w ścianie komórkowej. Drugi etap to depozycja metalu i zwiększanie jego stężenia [28]. Głównym miejscem depozycji metalu są grupy karboksylowe kwasu glutaminowego w tetrapeptydzie peptydoglikanu. Najczęściej używanymi bakteriami do usuwania metali ciężkich ze ścieków są *Pseudomonas*

putida, *Bacillus* sp., *Desulfovibrio* sp.[22], a w tabeli 3 zamieszczono wydajność najlepszych bakterii w wiązaniu jonów metali.

4.2. Grzyby strzępkowe i drożdże

Grzyby strzępkowe i drożdże są bardzo zróżnicowaną grupą mikroorganizmów, które mogą być organizmami jednokomórkowymi lub wielokomórkowymi. Różnorodność tej grupy jest wynikiem dwojakiego sposobu rozmnażania – bezpłciowego i płciowego. Stosowane w biosorpcji drożdże i grzyby strzępkowe są najczęściej odpadami przemysłu fermentacyjnego i wykazują wysoką wydajność wiązania metali ciężkich ze ścieków. Dzieje się to dzięki ich zdolności do wzrostu na tanich podłożach tj. melasa czy serwatka, które mogą być dodane do ścieków aby dostarczyć związków odżywczych do wzrostu [29]. Główną strukturą zaangażowaną w biosorpcję metali u grzybów strzępkowych jest ściana komórkowa. W jej skład wchodzi chityna, glukany, mannany, białka, polisacharydy czy barwniki tj. melanina. Zróżnicowana ilość związków tworzy dużą ilość potencjalnych miejsc wiążących metale ciężkie. Za sorpcję metali do ściany grzybów odpowiadają związki chemiczne tj. kwasy glukuronowe oraz grupy fosforanowe, karboksylowe kwasów uronowych, aminowe białek, hydroksylowe polisacharydów [30]. Oczyszczanie ścieków przez grzyby zachodzi w procesie biernym i aktywnym. W procesie biernym grupy fosforanowe i kwasy glukuronowe wiążą jony metali ciężkich koordynacyjnie lub na zasadzie wymiany jonów. W procesie aktywnym zależnym od metabolizmu (tylko w żywych komórkach) zaadsorbowane jony są transportowane przez błony do cytoplazmy [31]. Najczęstszymi grzybami strzępkowymi stosowanymi w sorpcji metali ciężkich są grzyby

z rodzaju *Aspergillus*, *Penicillium*, *Rhizopus* ich średnia wydajność zawarta jest w przedziale 0,012-1,979 mmol/g [32]. Z powodzeniem drożdże stosowane są do usuwania cynku, złota, srebra, kobaltu, chromu czy uranu ze ścieków [22]. Ich ściana komórkowa ma większą hydrofobowość i niższy ładunek ujemny niż grzyby strzępkowe, co prawdopodobnie powoduje aktywny transport jonów do komórki [9]. Do najczęściej stosowanych drożdży w biosorpcji należą *Saccharomyces cerevisiae*, *Trichoderma* sp., *Candida* sp.[7] W tabeli 3 umieszczono wydajność wybranych grzybów i drożdży w biosorpcji metali ciężkich ze ścieków.

4.3. Glony

Organizmy występujące w środowisku wodnym, fotoautotrofy wykorzystujące energię słoneczną i CO₂ jako źródło węgla oraz główni producenci tlenu w wodzie [2]. Glony są bardzo obiecującymi biosorbentami, ponieważ mają niskie wymagania pokarmowe, autotrofy nie produkujące toksycznych związków oraz posiadające dużą pojemność sorpcyjną [33]. Potencjał sorpcyjny glonów jest zależny od budowy ich ściany komórkowej i występowania grup funkcyjnych. Ścianę glonów budują mannany, ksylany, chityna i kwasy alginianowe, które zawierają grupy karboksylowe, fosforanowe, hydroksylowe, aminowe czy sulfhydrylowe. Usuwanie metali ciężkich ze ścieków przy użyciu glonów zachodzi w dwóch mechanizmach. Pierwszym jest wymiana jonów, gdzie jony tj. K⁺, Mg²⁺ są zastępowane jonami tj. Hg⁺, Cd²⁺. Drugi mechanizm to kowalencyjne wiązanie jonów metali ciężkich do grup funkcyjnych ściany komórkowej [34]. Średnia pojemność sorpcji metali przez glony brunatne waha się w przedziale 0,066-1,20 mmol/g.

W biosorpcji stosowane są glony zielone (*Chlorella vulgaris*, *Spirogyra* sp., *Chlorococcum* sp.), brązowe (*Ascophyllum nodosum*, *Fucus vesiculosus*, *Sargassum* sp.) [35]. Ilość związanych metali ciężkich przez wybrane glony zamieszczono w tabeli 3.

Tabela 3. Najwydajniejsze organizmy w biosorpcji metali ciężkich

Metal	Organizm	Wydajność [mg/g]
Ółów (Pb)	<i>Bacillus firmus</i>	467
	<i>Penicillium canescens</i>	213,2
	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	79,2
	<i>Fucus vesiculosus</i>	1,04
Miedź (Cu)	<i>Pseudomonas putida</i>	96,9
	<i>Aspergillus terreus</i>	224
	<i>Candida</i> spp.	28,8
	<i>Ascophyllum nodosum</i>	70,9
Cynk (Zn)	<i>Streptomyces rimosus</i>	30,0
	<i>Penicillium chrysogenum</i>	13,0
	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	11,8
	<i>Sargassum</i> sp.	15,4
Kadm (Cd)	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> PU21	42,4
	<i>Aspergillus niger</i>	1,31
	<i>Schizosaccharomyces pombe</i>	74,85
	<i>Sargassum glaucescens</i>	84,7
Chrom (Cr)	<i>Aeromonas caviae</i>	284,4
	<i>Trichoderma viride</i>	4,66
	<i>Candida</i> spp.	9,28
	<i>Spirogyra</i> spp.	265,0

Źródło: Opracowanie własne na podstawie: Abbas H.S. i in.: Biosorption of Heavy Metals: A Review, Journal of Chemical Science and Technology, nr 3, 2014, str. 74-102, Vijayaraghavan K., Yun Y-S.: Bacterial biosorbents and biosorption, Biotechnology Advances, nr 26, 2008, str. 266-291, Wang J., Chen C.: Biosorbents for heavy metals removal and their future, Biotechnology Advances, nr 27, 2009, str. 195-226

4.4. Odpady rolno – przemysłowe

Jedne z najtańszych substratów mających potencjalne zastosowanie w biosorpcji metali ciężkich ze ścieków. Odpadami są najczęściej resztki roślinne czy rzadziej zwierzęce nieużyteczne w rolnictwie i różnych gałęziach przemysłu. Do resztek roślinno-zwierzęcych należą wełna, skórki pomarańczy, siano, wióry drzewne, łupiny orzechów i zbóż, pulpy buraka cukrowego czy skorupki jajek [36]. Często udostępniane za darmo, nie są toksyczne, ich zasób jest niewyczerpany, adsorbują określone jony metali ciężkich [37]. Przy stosowaniu odpadów jako biosorbentów najważniejszym czynnikiem jest pH roztworu, które wpływa na szybkość sorpcji metali ze ścieków. Badania nad łupinami owocu kokosowego wykazały ponad 70% wysycenie metalami ciężkimi grup funkcyjnych obecnych w ścianie w czasie 15 min. Ten sorbent wiązał silnie jony ołowiu Pb^{2+} i kadmu Cd^{2+} , a słabiej jon chromu Cr^{3+} [38].

5. Mechanizmy biosorpcji

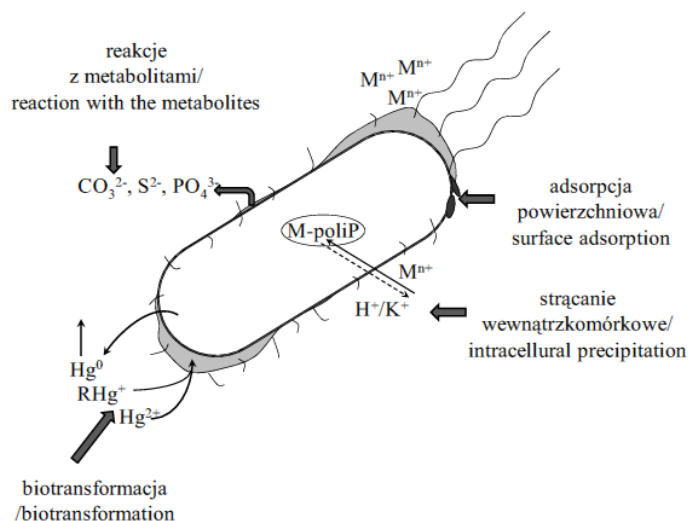
Zróznicowana budowa zewnętrzna i wewnętrzna wszelkiej biomasy prowadzi do wykształcenia odmiennych sposobów usuwania metali ciężkich przez biosorbenty. Sprawia tym samym, że mechanizm absorpcji metali jest dość skomplikowanym procesem [39]. Dodatkowych problemów dostarczają typ biosorbentu i jego stan metaboliczny oraz czynniki środowiskowe tj. pH roztworu, temperatura opisanych w rozdziale 3. Nawiązując do metabolizmu komórkowego sorbentu wyróżnia się biosorpcję zależną i niezależną od metabolizmu.

W niezależnej od metabolizmu biosorpcji metale ciężkie są wiązane na zasadzie fizyko-chemicznych interakcji między metalem

i grupami funkcyjnymi u żywych oraz martwych komórek. Interakcje fizyko-chemiczne oparte są fizycznej adsorpcji, wymianie jonów i chemicznej sorpcji [40]. Fizyczna adsorpcja zachodzi przy udziale sił van der Waalsa w elektrostatycznym związaniu jonu metalu ciężkiego z powierzchnią ściany komórkowej martwej biomasy [41]. Mechanizm sorpcji metali przez wymianę jonów najczęściej występuje u glonów, u których następuje zastępowanie jonów K^+ , Mg^{2+} obecnych w ścianie na jony metali ciężkich tj. Co^{2+} , Cd^{2+} [40]. W procesie chemicznej sorpcji zwanej też kompleksacją biosorbent uwalnia do roztworu ścieków kwasy organiczne np. cytrynowy, glukonowy lub siderofory, które wiążą kowalencyjnie jon metalu między grupami funkcyjnymi. Skompleksowany jon przedostaje się do cytoplazmy komórki przez obecne w błonie poryny [41].

W zależnym od metabolizmu procesie biosorpcji przeważa transport jonów metali do cytoplazmy, co powoduje wewnątrzkomórkową akumulację. Ten mechanizm biosorpcji jest tylko i wyłącznie przeprowadzany przez żywe biosorbenty, u których aktywny jest system obronny wobec toksycznych metali. Ogólnie mechanizm biosorpcji u żywych organizmów zachodzi w dwóch etapach. W pierwszym następuje wiązanie metalu do ściany komórkowej niezależnie od metabolizmu, a w drugim transport do wnętrza w procesie zależnym od metabolizmu [42]. Transport jonów metali ciężkich zachodzi przez kanały jonowe tj. K^+ , Na^+ , tylko wtedy, gdy ich ładunki są równocenne. Nagromadzenie toksycznych jonów w komórce byłoby letalne dla biologicznych sorbentów. Dlatego też w procesie zależnym od metabolizmu po akumulacji metali ciężkich w cytoplazmie następuje wytworzenie połączeń metaloorganicznych lub wytrącenie

nierozpuszczalnego osadu (węglanów, szczawianów) uniemożliwiając wywołanie efektu toksycznego (rysunek 3) [9].



Rysunek 3. Mechanizmy sorpcji i ochrony przed metalami ciężkimi

Źródło: Klimiuk E., Łebkowska M.: Biotechnologia w ochronie środowiska, PWN, Warszawa 2003.

6. Podsumowanie

Obecne metale ciężkie zarówno w ściekach jak i w wodzie pitnej stanowią poważne zagrożenie dla środowiska i ludzi. Dlatego najlepszym rozwiązaniem jest zastosowanie biologicznych metod oczyszczania ścieków, czyli biosorpcji i bioakumulacji. W porównaniu z metodami chemicznymi są tańsze, nietoksyczne, selektywne wobec metali oraz niewytwarzające dodatkowych odpadów. O specyficzności biosorpcji decydują temperatura, optymalne pH i stężenie jonów w roztworze ścieków. Małym problemem użycia biosorbentów może być trudność z separacją biomasy od rozpuszczalnika, ze względu na słabą wytrzymałość mechaniczną. Kontynuacja badań nad modyfikacją genetyczno-chemiczną biosorbentów może doprowadzić do zwiększenia

metalicznej selektywności, ilości wiązanych metali, oporności na ewentualny efekt toksyczny.

Literatura:

1. Dixit R. i in.: *Bioremediation of Heavy Metals from Soil and Aquatic Environment: An Overview of Principles and Criteria of Fundamental Processes*, Sustainability, nr 7, 2015, str. 2189-2212.
2. Zabochnicka-Świątek M., Krzywonos M.: *Potentials of Biosorption and Bioaccumulation Processes for Heavy Metal Removal*, Polish Journal of Environmental Studies, nr 2, 2014, str. 551-561
3. www.chem.ug.edu.pl/~bojirka/Bio-w.pdf, [dostęp: 19-02-2016]
4. www.pssekrapkowice.pis.gov.pl, [dostęp: 19-02-2016]
5. home.agh.edu.pl/~grabarska/doc/Metale_ciezkieOS.pdf, [dostęp: 20-02-2016]
6. Yahaya A. Y., Don M. M.: *Pycnopus sanguineus as Potential Biosorbent for Heavy Metal Removal from Aqueous Solution: A Review*, Journal of Physical Science, nr 1, 2014, str. 1-32.
7. Abbas H. S. i in.: *Biosorption of Heavy Metals: A Review*, Journal of Chemical Science and Technology, nr 4, 2014, str. 74-102.
8. pl.wikipedia.org/wiki/Arsen, [dostęp: 21-02-2016]
9. Koc-Jurczyk J.: *Mikrobiologiczne usuwanie metali ciężkich ze ścieków*, Inżynieria Ekologiczna, nr 34, 2013, str. 166-172.
10. Aryal M., Liakopoulou-Kyriakides M.: *Bioremoval of heavy metals by bacterial biomass*, Environmental Monitoring and Assessment, nr 187, 2015, str. 41-73.

11. Aksu Z., Gulen H.: *Binary biosorption of iron(III) and iron(III)-cyanide complex ions on Rhizopus arrhizus: modeling of synergistic interaction*, Process Biochemistry, nr 38, 2002, str. 161-173.
12. Aryal M., Liakopoulou-Kyriakides M.: *Characterization of Mycobacterium sp. strain Spryl biomass and its biosorption behavior towards Cr(III) and Cr(VI) in single, binary and multi ion aqueous system*, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, nr 89, 2013, str. 559-568.
13. White C.: *Microbial solubilization and immobilization of toxic metals: key biogeochemical processes for treatment of contamination*, FEMS Microbiology Reviews, nr 20, 1997, str. 503-516.
14. Aryal M., Ziagova M., Liakopoulou-Kyriakides M.: *Cu(II) biosorption and competitive studies in multi-ions aqueous systems by Arthrobacter sp. Sphe3 and Bacillus sphaericus cells: equilibrium and thermodynamic studies*, Water, Air and Soil Pollution, nr 223, 2012, str. 5119-5130.
15. Malkoc E., Nuhoglu Y.: *Investigations of nickel(II) removal from aqueous solutions using tea factory waste*, Journal of Hazardous Materials, nr 127, 2005, str. 120-128.
16. Aryal M., Ziagova M., Liakopoulou-Kyriakides M.: *Study on arsenic biosorption using Fe(III)-treated biomass of Staphylococcus xylosus*, Chemical Engineering Journal, nr 162, 2010, str. 178-185.
17. Zouboulis I. A. i in.: *Biosorption of Metals from Dilute Aqueous Solutions*, Separation & Purification Reviews, nr 26, 1997, str. 255-295.

18. Incharoensakdi A., Kitjaharn P.: *Zinc biosorption from aqueous solutions by a halotolerant cyanobacterium Aphanothece halophytica*, Current Microbiology, nr 45, 2002, str. 261-264.
19. Sar P. i in.: *Metal adsorption and desorption by lyophilized Pseudomonas aeruginosa*, International Biodeterioration and Biodegradation, nr 44, 1999, str. 101-110.
20. Ahemad M., Kibret M.: *Recent Trends in Microbial Biosorption of Heavy Metals: A Review*, Biochemistry & Molecular Biology, nr 1, 2013, str. 19-26.
21. Fomina M., Gadd G. M.: *Biosorption: Current perspectives on concept, definition and application*, Bioresource Technology, nr 160, 2014, str. 3-14.
22. Wang J., Chen C.: *Biosorbents for heavy metals removal and their future*, Biotechnology Advances, nr 27, 2009, str. 195-226.
23. Norberg A. B., Persson H.: *Accumulation of heavy-metal ions by Zoogloea ramigera*, Biotechnology and Bioengineering, nr 26, 1984, str. 239-246.
24. Urrutia M. M.: *General Bacterial Sorption Processes*, [w:] Wase J., Forster C.: *Biosorbents for metal ions*, CRC Press, Londyn, Wielka Brytania, 1997, str. 39-66.
25. Vijayaraghavan K., Yun S-Y.: *Bacterial biosorbents and biosorption*, Biotechnology Advances, nr 26, 2008, str. 266-291.
26. Gadd G. M.: *Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment*, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, nr 1, 2009, str. 13-28.

27. Davies A. T. i in.: *A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae*, Water Research, nr 37, 2003, str. 4311-4330.
28. Vasudevan P. i in.: *Biosorption of Heavy Metal Ions*, Journal of Scientific & Industrial Research, nr 60, 2001, str. 112-120.
29. Sag Y., Kutsal T.: *Recent trends in the biosorption of heavy metals: A Review*, Biotechnology and Bioprocess Engineering, nr 6, 2001, str. 376-385.
30. Volesky B.: *Removal and Recovery of heavy metal*. Wyd. CRC Press, Londyn, Wielka Brytania, 1990, str. 8-45.
31. Pal T. K. i in.: *Cellular distribution of bioaccumulated toxic heavy metals in Aspergillus niger and Rhizopus arrhizus*, International Journal of Pharma and Bio-Sciences, nr 1, 2010, str. 51-57.
32. Das N. i in.: *Biosorption of heavy metals: An overview*, Indian Journal of Biotechnology, nr 7, 2008, str. 159-169.
33. Wang T. C. i in.: *Heavy Metal Binding and Removal by Phormidium*, Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, nr 60, 1998, str. 739-744.
34. Oyedepo T. A.: *Biosorption of Lead (II) and Copper (II) Metal Ions on Calotropis procera (Ait.)*, Science Journal of Purel & Applied Chemistry, 2011, str. 1-7.
35. Brinza L. i in.: *Marine micro and macro algal species as biosorbents for heavy metals*, Environmental Engineering and Management Journal, nr 6, 2007, str. 237-251.
36. Bailey S. E. i in.: *A Review of potentially low-cost sorbents for heavy metals*, Water Research, nr 33, 1999, str. 2469-2479.

37. Senthilkumaar S. i in.: *Biosorption of toxic heavy metals from aqueous solutions*, nr 75, 2000, str. 163-165.
38. Iqbal M., Saeed A., Akhtar N.: *Petiolar felt-sheath of palm: a new biosorbent for the removal of heavy metals from contaminated water*, Bioresource Technology, nr 81, 2002, str. 151-153.
39. Lawrence K., Wang J. T. i in.: *Handbook of environmental engineering, environmental bioengineering*, Springer New York Dordrecht Heidelberg, Londyn, 2010.
40. Ruyncak N., Volesky B.: *Biosorbents for recovery of metals from industrial solutions*, Biotechnology Letters, nr 10, 1988, str. 137-142.
41. Aksu Z. i in.: *The biosorption of copper (II) by C. vulgaris and Z. ramigera*, Environmental Technology, nr 13, 1992, str. 579-586.
42. Ahalya N., Ramachandra T. V., Kanamadi R. D.: *Biosorption of Heavy Metals*, Research Journal of Chemistry and Environment, nr 7, 2003, str. 71-79.

inż. Magdalena Litwińska¹⁾, dr inż. Dobrochna Ginter-Kramarczyk,
dr inż. Izabela Kruszelnicka
Politechnika Poznańska, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska
Zakład Zaopatrzenia w Wodę i Ochrony Środowiska
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań
¹⁾magdalena.litwinska@op.pl

Technologia złoża ruchomego jako przyszłość w modernizacji oczyszczalni ścieków w Polsce

*Moving bed biofilm reactor technology as a future upgrading
of wastewater treatment plants in Poland*

Słowa klucze: *technologia złoża ruchomego, oczyszczanie ścieków, nowe technologie*

Keywords: *moving bed biofilm reactor technology, wastewater treatment,
new technologies*

Streszczenie: Technologia złoża ruchomego (MBBR – Moving Bed Biofilm Reactor) bazująca na rozwoju biofilmu na zawieszonych w ściekach nośnikach zapewnia bardzo wysoki stopień oczyszczenia przy jednoczesnej minimalizacji powierzchni wymaganej pod budowę. Dodatkowo warto zwrócić uwagę na koszty eksploatacji, oraz stosunkowo niskie koszty budowy i łatwość obsługi systemu. W obliczu ciągłego zaostrzania wymagań związanych z ochroną środowiska, technologia MBBR jest obiecującym rozwiązaniem dla oczyszczalni ścieków w Polsce. Powierzchnia właściwa nośników wynosząca od 100 do 1200 m²/m³ objętości nasypowej złoża oraz retencja nośników zapewniają dużą koncentrację biomasy w reaktorze. Decydującym elementem systemu są nośniki biofilmu wykonane z materiałów polimerowych lub kompozytów polimerowo-drzewnych o gęstości zbliżonej do gęstości wody. Jednak bez odpowiednio dobranych parametrów eksploatacyjnych, tj. zawartości tlenu rozpuszczonego, intensywności mieszania, objętości wypełnienia reaktora złożem oraz wymiarów otworów sit na odpływie z reaktora system nie będzie działał poprawnie.

1. Wstęp

Współcześnie oczyszczalnie ścieków muszą sprostać coraz większym ilościom powstających ścieków, ładunkom zanieczyszczeń, a także zaostreniom wymagań dotyczących parametrów ścieków na odpływie z oczyszczalni, które wynikają ze zmian cywilizacyjnych. W związku z tym stosowane metody oczyszczania ścieków są stale udoskonalane – system powinien być zoptymalizowany pod kątem odpowiedniego stopnia oczyszczenia ścieków, niskich kosztów inwestycyjnych i eksploatacyjnych, małej powierzchni wymaganej pod budowę systemu oraz prostej obsługi.

2. Wprowadzenie do technologii MBBR

Technologia MBBR – Moving Bed Biofilm Reactor, czyli technologia złoża zawieszonego powstała w Norwegii w końcu lat 80. w wyniku poszukiwania rozwiązania problemów związanych z oczyszczaniem toksycznych ścieków z przemysłu papierniczego w jednym ze szwedzkich miast. Bazuje ona na tworzeniu się biofilmu - cienkiej błony biologicznej, na powierzchni małych zawieszonych w oczyszczanym ośrodku nośników (rysunek 1.) wykonanych przeważnie z polietylenu lub polipropylenu. Nośniki te charakteryzują się dużą powierzchnią właściwą, na której może rozwijać się szybko biofilm. Powierzchnia ta obecnie mieści się w zakresie od 100 do 1200m²/m³ objętości nasypowej złoża. Kształt nośników powinien także zapewnić optymalne warunki dla rozwoju mikroorganizmów oraz dobry transfer powietrza i substancji organicznych. Systemy MBBR charakteryzują się zaletami charakterystycznymi dla konwencjonalnych metod oczyszczania ścieków takich jak osad czynny, czy złoża biologiczne, jednocześnie

będąc pozbawionymi ich wad. Do zalet m.in. zalicza się małą wymaganą powierzchnię pod budowę systemu, prostą obsługę procesu, efektywne oczyszczanie ścieków o dużych ładunkach zanieczyszczeń [1-4].



Rysunek 1. Przykłady kształtów nośników biofilmu

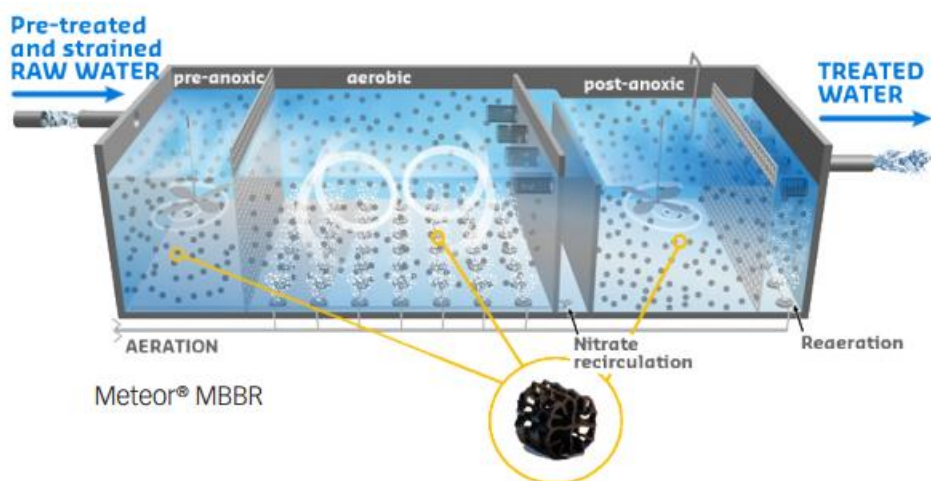
Źródło: [2]

Systemy te stosuje się zarówno dla nowo projektowanych oczyszczalni ścieków komunalnych oraz przemysłowych, jak i modernizowanych, w których następuje całkowita zmiana na technologię MBBR lub podejmowane są próby tworzenia rozwiązań hybrydowych gdzie łączy się technologię MBBR z osadem czynnym [2].

Technologia złoża zawieszonego jest elastyczna, dzięki czemu może być stosowana w wielu konfiguracjach, zależnie od wymaganych parametrów na odpływie z oczyszczalni:

- oczyszczanie biologiczne bazujące jedynie na reaktorach w technologii MBBR (rysunek 2.) [5],

- reaktory MBBR przeznaczone są do wstępnego podczyszczenia ścieków, w celu zmniejszenia zanieczyszczeń w ściekach trafiających do reaktorów osadu czynnego bądź złóż biologicznych [5],
- technologie MBBR i osadu czynnego są połączone w jedną w przypadku modernizacji już istniejących reaktorów osadu czynnego, w celu polepszenia efektywności oczyszczania ścieków [5],
- reaktor MBBR umieszczony za osadnikiem wtórnym zapewnia procesy post-nitryfikacji lub post-denitryfikacji w celu poprawienia parametrów na odpływie [6].



Rysunek 2. Reaktor MBBR

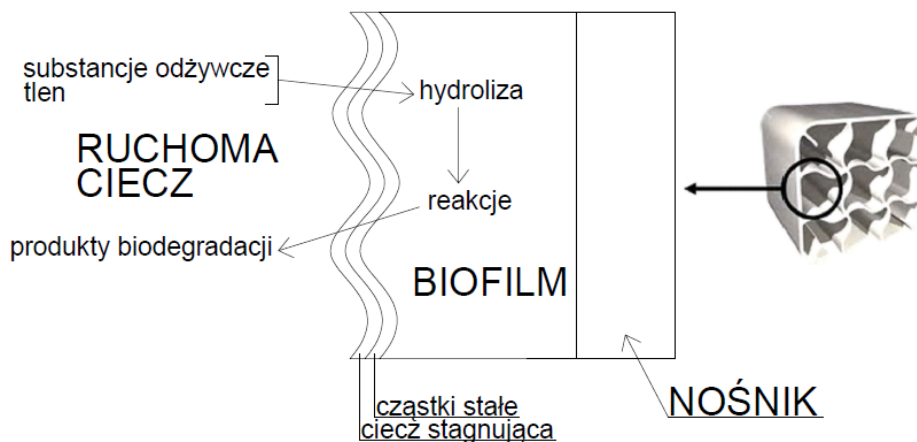
Źródło: [7]

3. Powstawanie biofilmu

Biofilm powstaje w wyniku zjawiska adsorpcji mikroorganizmów do powierzchni materiału nośnika. Śluzowata warstwa o grubości od 1 do 3 mm złożona jest z jednego lub kilku gatunków mikroorganizmów – drobnoustrojów autotroficznych i heterotroficznych, bakterii, grzybów, oraz glonów i masy zooglealnej, czyli galaretowatej substancji. Proces tworzenia zależy od czynników takich jak właściwości

mikroorganizmów, ich ruchliwości, budowy i właściwości materiału nośnika, ilości i jakości substancji odżywczych oraz warunków hydrodynamicznych panujących w reaktorze [8,9].

Pierwiastki niezbędne do rozwoju mikroorganizmów, takie jak węgiel, azot i fosfor, są jednocześnie źródłem energii i materiałem budulcowym. Ich niedobór powoduje zmniejszenie aktywności mikroflory [10]. Dostarczenie związków odżywczych zawierających te pierwiastki oraz tlenu i odbiór produktów przemiany materii odbywa się poprzez sieć kanałów istniejących w biofilmie, które oddzielają mikrokolonie tworzące biofilm. Przyczynia się to do skutecznego odżywienia mikroorganizmów tworzących zewnętrzną warstwę mikrokolonii, co pozwala im na aktywność metaboliczną i rozwój. Komórki wewnątrz mikrokolonii pozostają w stanie uśpienia lub charakteryzują się wolniejszym wzrostem. Warunki w błonie biologicznej znacznie różnią się od warunków panujących w jej otoczeniu, np. zawartość tlenu jest znacznie większa w otoczeniu oraz zewnętrznej warstwie błony niż w warstwach bliskich powierzchni nośnika, na której biofilm się wytworzył, gdzie mogą występować warunki beztlenowe. Następuje zmiana metabolizmu bakterii - aktywizują się beztlenowe szlaki metaboliczne, co prowadzi do zajścia procesów denitryfikacji oraz fermentacji [9]. Reakcje zachodzące między ściekami, a biofilmem zostały przedstawione na rysunku 3.



Rysunek 3. Reakcje zachodzące między ściekami, a biofilmem

Źródło: Opracowanie własne na podstawie [11]

4. Warunki technologiczne wymagane w technologii MBBR

Nośniki biofilmu utrzymywane są w ruchu. Gwarantuje to system napowietrzania w komorach tlenowych oraz ruch ośrodka wynikający z obrotu mieszadeł mechanicznych w komorach beztlenowych.

W komorach tlenowych zawartość tlenu rozpuszczonego w oczyszczanych ściekach powinna zawierać się w przedziale 2 do 3 mg/l. Aby ruch nośników był możliwy, reaktor wypełnia się kształtkami w określonym stopniu – 33 do 67% całkowitej objętości komory. Intensywność mieszania oraz zawartość tlenu rozpuszczonego mają wpływ na grubość, aktywność i umiejscowienie błony biologicznej na nośniku [3,5,12]. Na rysunku 4. przedstawiono instalację napowietrzania w reaktorze MBBR tlenowym.



Rysunek 4. Instalacja napowietrzania w reaktorze MBBR

Źródło: [11]

Zabezpieczeniem przed wypływaniem nośników z reaktorów są specjalne sita, które umieszcza się na odpływie. Jest to ważny element systemu, ponieważ zapewnia wysoką koncentrację biomasy w reaktorze, dzięki czemu nie jest wymagana recyrkulacja osadu z osadnika wtórnego, a objętości reaktorów są mniejsze w porównaniu do reaktorów stosowanych w technologii osadu czynnego. W reaktorach MBBR stosuje się między innymi cylindryczne sita prętowe pionowe bądź poziome lub prostokątne sita oczkowe. Pręty sit nie wymagają okresowego oczyszczania, ponieważ ulegają samooczyszczeniu [3,5,12,13]. Na rysunku 5. przedstawiono sito zamontowane na odpływie z reaktora.



Rysunek 5. Sito cylindryczne na odpływie z reaktora MBBR

Źródło: [11]

5. Materiały nośników

Nośniki MBBR wykonuje się z polietylenu lub polipropylenu o gęstości zawierającej się w przedziale 95 do 99g/cm³, czyli zbliżonej do gęstości wody, czyli także ścieków, aby nie wypływały one na powierzchnię, ani nie opadały na dno reaktora [5,14]. Nowatorskim rozwiązaniem są nośniki z WPC, czyli kompozytu polimerowo-drzewnego (ang. Wood Polymer Composites) przedstawionego na rysunku 6. [4].



Rysunek 6. Sito cylindryczne na odpływie z reaktora MBBR

Źródło: opracowanie własne

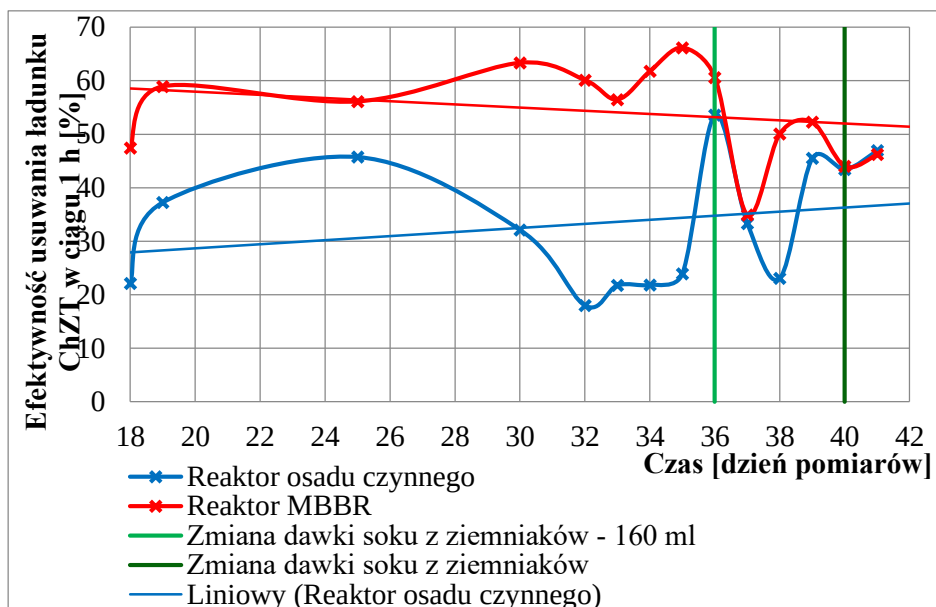
6. Zalety technologii MBBR

6.1. Efektywność oczyszczania

Technologia MBBR charakteryzuje się wysoką skutecznością oczyszczania ścieków. Również przy zwiększonym szybkościennym obciążeniu biomasy ładunkiem zanieczyszczeń organicznych oraz odpornością na zmiany odczynu pH i temperatury. Według badań różnice w ilości substancji odżywczych powodują, że aktywność bakterii nityfikacyjnych i amonifikacyjnych po 10 dniach głodu spada o mniej niż 20%, a po przywróceniu odpowiednich warunków redukcja amoniaku w reaktorze wraca do normy. Po czasie dłuższym niż 20 dni aktywność spada o 60-80%, po czym redukcja nie wraca w tak szybkim tempie do normy. Nie zauważono wyraźnego odrywania się biofilmu od nośników w przypadku braku dopływu substancji odżywczych przez mniej niż 20 dni [13-15].

Z racji, że błona biologiczna w technologii złoża ruchomego ma większy czas retencji w reaktorze w porównaniu do metody osadu czynnego, mikroorganizmy dostosowują się do złożonego związku obecnego w ściekach i w rezultacie skutecznie go usuwają [16]. Jednocześnie zdecydowanie krótszy czas przetrzymania ścieków przekłada się na możliwości przyjęcia większych ilości ścieków bez uszczerbku na jakości oczyszczania [12].

Poniżej przedstawiono wykresy (rysunek 7., rysunek 8.) porównujące efektywność usuwania ładunku ChZT ze ścieków z przemysłu ziemniaczanego w technologii osadu czynnego oraz złoża ruchomego (MBBR). Badania zostały zrealizowane w Instytucie Inżynierii Środowiska Politechniki Poznańskiej.

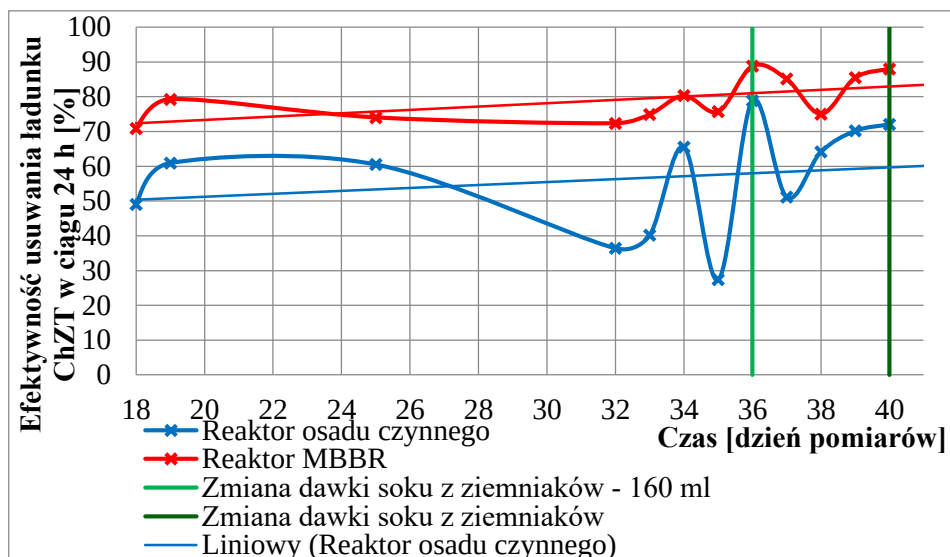


Rysunek 7. Wykres - Efektywność usuwania ładunku ChZT w ciągu 1 h od dodania soku z ziemniaków

Źródło: [17]

W reaktorze z osadem czynnym efektywność usuwania ładunku ChZT w ciągu 1h od dodania soku z ziemniaków mieściła się w granicach od 18,0 do 53,6% i podlegała silnym wahaniom głównie po zwiększeniu obciążenia komory ładunkiem ChZT. W porównywanym reaktorze MBBR efektywność usuwania ładunku ChZT w ciągu 1h od dodania soku z ziemniaków wynosiła od 34,9 do 66,2% i zmniejszyła się po zwiększeniu obciążenia komory ładunkiem ChZT [17].

Wykres na rysunku 8. przedstawia tę samą zależność, uzyskaną po 24 godzinach od rozpoczęcia procesu.



Rysunek 8. Wykres - Efektywność usuwania ładunku ChZT w ciągu 24 h od dodania soku z ziemniaków

Źródło: [17]

Po upływie 24h od dodania soku ziemniaczanego efektywność oczyszczania mieściła się w granicach od 27,4 do 78,9% i podlegała znacznym wahaniom. W porównywanym reaktorze MBBR skuteczność usuwania ładunku ChZT w ciągu 24h od dodania soku z ziemniaków wynosiła od 70,8 do 88,9% i wahała się po zwiększeniu obciążenia ładunkiem ChZT. Efektywność oczyszczania ścieków ziemniaczanych wynosiła średnio od 24 do 79% [17].

Z wykresów 7. i 8. wynika, że technologia MBBR jest skuteczniejsza od technologii osadu czynnego, proces redukcji zanieczyszczeń przebiega szybko, a zwiększenie obciążenia ścieków ładunkiem zanieczyszczeń nie wpływa negatywnie na charakterystykę procesów.

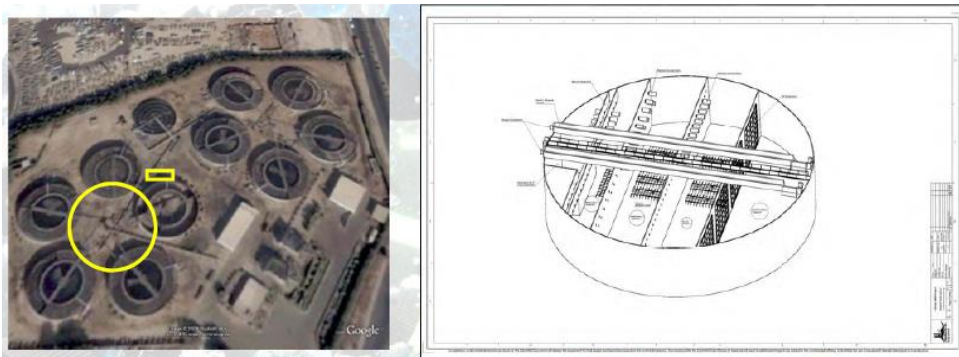
6.2. Prostota technologii

Prostota rozwiązania wiąże się z nieskomplikowanymi procesami zachodzącymi w reaktorze, stałością przebiegu tych procesów oraz łatwością obsługi bez konieczności stałego ich nadzoru [13,16].

6.3. Minimalizacja wymaganego miejsca i objętości systemu

W technologii złoża ruchomego wymagana jest mała powierzchnia pod budowę i mniejsze wymiary reaktora (w porównaniu do metody osadu czynnego). Jest to możliwe do osiągnięcia dzięki dużej powierzchni czynnej retencjonowanych nośników, na których błona rozwijając się zapewnia dużą zawartość biomasy w reaktorze.

Porównując wymaganą powierzchnię dla reaktorów osadu czynnego oraz reaktorów w technologii MBBR (rysunek 9.), wynika, że reaktor MBBR jest o 60% mniejszy od standardowego, przy zachowaniu tej samej sprawności oczyszczania [11].



Rysunek 9. Porównanie miejsca wymaganego pod budowę reaktorów osadu czynnego i reaktora MBBR przy tych samych parametrach dopływu i odpływu ścieków

Źródło: [11]

W przypadku porównania technologii zraszanych złóż biologicznych i technologii MBBR (rysunek 10.) objętość złoża zraszanego przy ponad 5,5 razy mniejszej powierzchni czynnej jest ponad 5,5 razy większa od reaktora złoża ruchomego [11].



Rysunek 10. Porównanie objętości reaktora złoża zraszanego i reaktora MBBR przy tych samych parametrach dopływu i odpływu ścieków

Źródło: Opracowanie własne na podstawie [11]

Długa retencja biomasy w reaktorze powoduje, że do osadnika wtórnego trafiają jedynie strzępy błony biologicznej samoistnie lub mechanicznie oderwanej od nośników, co daje możliwość zastosowania osadników wtórnych o niewielkich rozmiarach. Z racji ograniczeń wynikających na przykład z braku miejsca podczas budowy lub modernizacji stacji oczyszczania ścieków, wybierany jest system nieoptymalny, drogi, niekoniecznie o bardzo wysokiej skuteczności [13,16], dlatego alternatywą dla takich rozwiązań jest technologia MBBR.

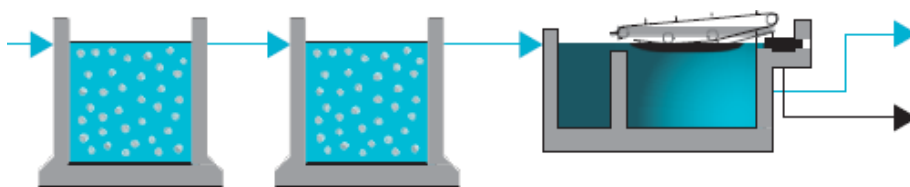
6.4. Elastyczność rozwiązania

Elastyczność rozwiązania przejawia się przede wszystkim w możliwości stworzenia procesu wielostopniowego. Istniejące już reaktory osadu czynnego niezależnie od ich kształtu można w łatwy sposób zmienić w reaktory MBBR lub hybrydowe, wypełniając je

nośnikami. Objętość wypełnienia dobierana jest w zależności od wymaganych efektów oczyszczania, ponieważ wraz ze wzrostem wypełnienia wzrasta koncentracja mikroorganizmów. Ilość wypełnienia można zmieniać w trakcie eksploatacji systemu poprzez zastosowanie dodatkowej ilości kształtek. Ma to bezpośredni związek ze wzrostem wymagań dotyczących parametrów ścieków na odpływie lub jest uzależnione od ładunku ścieków [2,3,5].

Możliwości wykorzystania technologii MBBR:

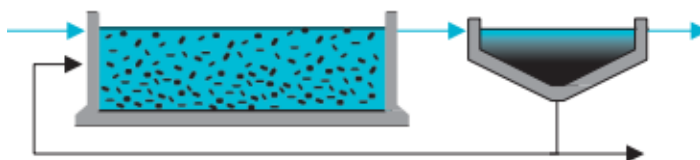
- Reaktor MBBR działający samodzielnie [18],



Rysunek 11. Reaktory MBBR

Źródło: [18]

- System hybrydowy – wg AnoxKaldnes system HYBASTM powstały poprzez połączenie w jednym reaktorze technologii MBBR i osadu czynnego [18],



Rysunek 12. System HYBASTM nitryfikacyjny

Źródło: [18]

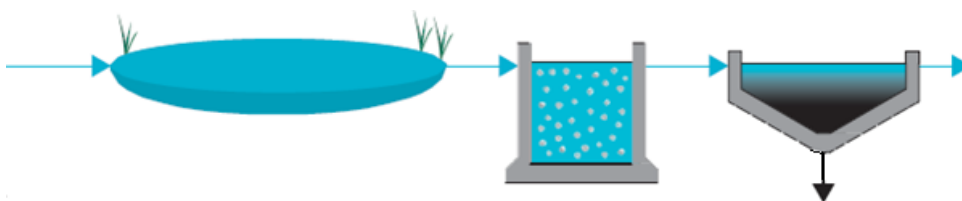
- System BASTM – powstały poprzez połączenie jednego lub więcej reaktorów w technologii MBBR z reaktorem osadu czynnego umiejscowionym za nimi, z instalacją recyrkulacji osadu [18],



Rysunek 13. System BAS™

Źródło: [18]

- System LagoonGuard™ - polegający na instalacji reaktora MBBR za laguną, bez recyrkulacji osadu z osadnika [18].



Rysunek 14. System LagoonGuard

Źródło: [18]

6.5. Brak wymogu recyrkulacji

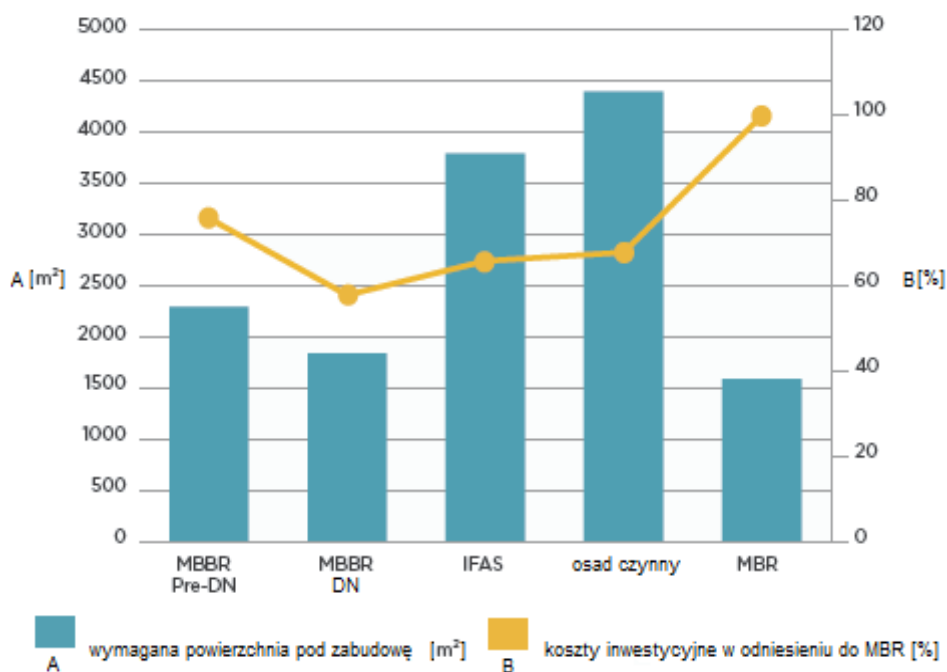
W technologii MBBR nie ma konieczności stosowania recyrkulacji osadu nadmiernego, ponieważ recyrkulacja jest stosowana jedynie w bardziej złożonych lub hybrydowych systemach. Problem recyrkulacji jest rozwiązany poprzez długą retencję biomasy w reaktorze oraz różne stężenia tlenu w warstwach biofilmu [9,13].

6.6. Niskie koszty

Technologia MBBR jest stosunkowo tanim sposobem oczyszczania ścieków, co dotyczy zarówno procesu budowy, wytworzenia, jak i eksploatacji [16]. Niskie koszty utrzymania wynikają z braku konieczności wymiany nośników częściej niż raz na 20 lat oraz

zdolności systemu do samooczyszczania się, która eliminuje konieczność okresowego czyszczenia reaktora [12,19].

Na rysunku 15. porównano kilka technologii pod kątem powierzchni wymaganej pod budowę reaktora oraz pod względem planowanych kosztów inwestycyjnych. Wzięto pod uwagę technologię MBBR z predenitryfikacją, MBBR z mieszaną denitryfikacją, IFAS, osad czynny oraz reaktor membranowy [20].



Rysunek 15. Wykres zależności miejsca wymaganego pod budowę i kosztów budowy reaktora dla różnych technologii biologicznego oczyszczania ścieków

Źródło: [20]

Z wykresu 15. wynika, że pod budowę reaktorów MBBR wymagana jest o wiele mniejsza powierzchnia niż w przypadku reaktorów IFAS czy osadu czynnego. Lepszym rozwiązaniem od reaktorów MBBR pod tym względem jest jedynie reaktor membranowy. W przypadku kosztów inwestycyjnych odniesionych

do reaktora membranowego, jeden z reaktorów MBBR – denitryfikacyjny okazuje się najtańszym rozwiązaniem. Z kolei reaktor MBBR pre-denitryfikacyjny jest inwestycyjnie droższy niż reaktor IFAS i reaktor osadu czynnego.

7. Wady technologii

Wadą technologii jest masywność wypełnienia. Gęstość materiału nośników jest zbliżona do gęstości wody, więc do reaktora o pojemności 720m^3 (rysunek 6.) i projektowanym wypełnieniu nośnikami w wysokości 50% objętości całkowitej potrzebne jest 360m^3 nośników o wadze około 360 ton. Wartości te generują duże koszty związane z dostarczeniem nośników na teren oczyszczalni i ich wywozem po zużyciu. Ponadto wymagane jest także pomieszczenie, w którym można przechowywać nośniki w czasie napraw reaktora [5,12].

Oczyszczalnia ścieków może być narażona na koszty związane ze złym doбором nośników, w takiej sytuacji należy je wymienić na inne. Różnice w oczyszczaniu wynikają z rodzaju i powierzchni czynnej nośnika, co oznacza, że jego rodzaj ma główny wpływ na system i stopień oczyszczania ścieków, dlatego z uwagą powinno się przeprowadzać badania pilotażowe [12]. Są to koszty, na które nie są narażone oczyszczalnie ścieków stosujące technologię osadu czynnego.

8. Analiza cech nośników

Wszystkie zalety technologii MBBR wynikają bezpośrednio lub pośrednio z parametrów kształtu nośników, dlatego ważny jest ich odpowiedni dobór.

Przy doborze kształtek ważnymi parametrami są:

- gęstość materiału (powinna być ona zbliżona do gęstości ścieków, żeby łatwiej zachodziła dyfuzja nośników),
- wartość powierzchni czynnej, która powinna być jak najwyższa; jest to powierzchnia właściwa, na której osadza się biofilm. W przybliżeniu przyjmuje się powierzchnię czynną równą powierzchni wewnętrznej kształtki [21].

Geometria nośnika powinna chronić wytworzony na nim biofilm i zapewniać odpowiednią ilość substancji dla właściwego rozwoju błony biologicznej. Nośnik powinien także umożliwiać ciągłe ścinanie biofilmu, czyli zapewnić odpowiednią grubość błony. Warunki panujące w reaktorze powodują, że błona biologiczna rozwija się wewnątrz kształtki. Dlatego też powierzchnia zewnętrznej nie powinno się brać pod uwagę przy określaniu powierzchni czynnej nośnika [21].

Nośniki błony biologicznej powinny mieć duże otwory, nie ulegające zarastaniu, zapewniające wysoki stopień wymiany masy między biofilmem, a ośrodkiem, co jest czynnikiem wiodącym w przypadku efektywności oczyszczania. Natomiast duży rozmiar samych kształtek pozwala na montaż sit o dużych otworach. Sita te montuje się na odpływie z reaktora, aby uniemożliwić nośnikom wypływ wraz z oczyszczonymi ściekami [21].

Duża powierzchnia czynna elementu wiąże się z zapewnieniem odpowiedniej ilości miejsca do rozwoju mikroorganizmów i optymalnych warunków dla ich aktywności. Na wzrost szybkości narastania biofilmu ma wpływ rodzaj powierzchni i geometria nośnika [21]. Na rysunku 16. przedstawiono nośniki firmy HeadworksBIO – po stronie lewej nośnik o nazwie AC920 o powierzchni właściwej $680\text{m}^2/\text{m}^3$ objętości nasypowej złoża, po stronie prawej nośnik AC515 - $485\text{m}^2/\text{m}^3$.



Rysunek 16. Nośniki biofilmu firmy HeadworksBIO

Źródło: [22]

Materiał, z którego wykonane są nośniki, powinien być odpowiednio sprężysty, aby w trakcie swobodnego ruchu w bioreaktorze zapobiegać ich mechanicznym uszkodzeniom. Dlatego przy projektowaniu nośników powinno się unikać tworzenia wystających elementów na zewnętrznej powierzchni kształtki oraz krawędzi ostrych ponieważ ma to istotny wpływ na trwałość kształtki [21].

Gęstość materiału istotnie wpływa na czas użytkowania nośnika, który przewidywany jest na 20 lat. Powinna być ona zbliżona do gęstości ścieków, żeby elementy mogły swobodnie utrzymywać się pod wpływem mieszania lub napowietrzania w toni ścieków [21].

9. Wnioski

1. Technologia MBBR pozwala na optymalizację systemu biologicznego oczyszczania ścieków w zależności od wymaganych parametrów na odpływie z oczyszczalni.
2. Z racji odporności na zmiany warunków procesów technologia ta jest dedykowana dla oczyszczalni obsługujących duże miasta oraz niektóre rodzaje zakładów przemysłowych.

3. Oczyszczanie ścieków w technologii MBBR powinno być wybierane w tych rejonach, w których miejsce dostępne pod zabudowę reaktora jest ograniczone.
4. Wybór nośnika powinien być podejmowany na podstawie charakterystyki ścieków, do których ma być on przeznaczony, ponieważ każda z właściwości ścieków generuje konkretne wymagania dotyczące parametrów nośników [21].
5. System w technologii MBBR oprócz dobrze dobranego rodzaju nośnika wymaga także dobrze dobranych parametrów procesu. Nieprawidłowo dobrane parametry mogą uniemożliwić oczyszczenie ścieków poprzez brak warunków sprzyjających rozwojowi mikroorganizmów. Ważnym parametrem jest prędkość mieszania, która może powodować - w przypadku małej wartości przerost grubości biofilmu, natomiast w przypadku dużej - powstawanie sił ścinających tak dużych, że biofilm nie byłby w stanie wytworzyć się na nośnikach. Nie bez znaczenia jest też ilość dostarczanego do procesu oczyszczania tlenu, gdzie skrajne wartości (zbyt małe lub zbyt duże) można określić jako trudne warunki rozwoju [21].
6. Wyniki badań potwierdzające lepszy stopień oczyszczenia w krótszym czasie przez system MBBR w stosunku do technologii osadu czynnego wskazują na możliwość i opłacalność modernizacji oczyszczalni ścieków w kierunku zamiany reaktorów osadu czynnego na MBBR lub reaktory hybrydowe.

Literatura:

1. <http://technomaps.veoliawatertechnologies.com/mbbr/en/?bu=vwst-uk.en>, [dostęp: 28.02.2016].

2. <http://www.veoliawaterst.pl/vwst-poland/ressources/files/1/39177,AnoxKaldnes-MBBR.pdf>, [dostęp: 28.02.2016].
3. http://www.veoliawatertechnologies.co.uk/waterandwastewater/municipal/technologies-solutions/MBBR/MBBR_Technical_Details/, [dostęp: 28.02.2016].
4. Kruszelnicka I., Ginter-Kramarczyk D., Michałkiewicz M., Kłodziński A., Zajchowski S., Jakubowska P., Tomaszewska J.: *Kompozyty polimerowo-drzewne w technologii zawieszonego złoża ruchomego*, Polimery, 2014, nr 10, str. 739-746.
5. Sowinska A., Makowska M.: *Wykorzystanie reaktora porcjowego (SBR) w indywidualnym systemie oczyszczania ścieków*, Nauka Przyroda Technologie, nr 8, 2014, zeszyt 3, artykuł 29.
6. http://cdn2.hubspot.net/hub/365461/file-678368360-pdf/files/WWW_IDEAL_MBBR_Brochure.pdf?t=1397722986000, [dostęp: 28.02.2016].
7. [file:///C:/Users/A/Downloads/05-feuillet-memento-degremont-en-n-5-meteor-bd%20\(7\).pdf](file:///C:/Users/A/Downloads/05-feuillet-memento-degremont-en-n-5-meteor-bd%20(7).pdf), [dostęp: 28.02.2016].
8. Bobrowski M.: *Podstawy biologii sanitarnej*, Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, Białystok 2002, str. 224.
9. Kołwzan B.: *Analiza zjawiska biofilmu – warunki jego powstawania i funkcjonowania*, Ochrona środowiska 4 (2011), str. 3-14.
10. Miksch K., Sikora J.: *Biotechnologia ścieków*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2010, str. 23.
11. [file:///C:/Users/A/Downloads/HeadworksBio%20\(2\)_Latest_eg_ro_047543.pdf](file:///C:/Users/A/Downloads/HeadworksBio%20(2)_Latest_eg_ro_047543.pdf), [dostęp: 28.02.2016].

12. Javid A.H., Hassani A.H., Ghanbari B., Yaghmaeian K.: *Feasibility of Utilizing Moving Bed Biofilm Reactor to Upgrade and Retrofit Municipal Wastewater Treatment Plants*, International Journal of Environmental Research, 7(4), 2013, str. 963-972.
13. Brinkley J., Johnson C.H., Souza R.: *Moving bed biofilm reactor technology – A full-scale installation for treatment of pharmaceutical wastewater*, Chemical Business, nr 27, 2013, str. 50-57.
14. Minegatti D., Dias M., Nascimento Y.: *Evaluation of a MBBR (moving bed biofilm reactor) pilot plant for treatment of pulp and paper mill wastewater*, International Journal of Environmental Monitoring and Analysis, nr 2, 2014, str. 220-225.
15. Ye L., Hu S., Poussade Y., Keller J., Yuan Z.: *Evaluating a strategy for maintaining nitrifier activity during long-term starvation in a moving bed biofilm reactor (MBBR) treating reverse osmosis concentrate*, Water Science & Technology, nr 66, 2012, str. 837-842.
16. An L.: *Biological Wastewater Treatment: Selecting the Process*, Chemical Engineering, Październik, 2013, str. 38-43.
17. Czarnywojtek M., promotor: Ginter-Kramarczyk D.: *Ocena możliwości zastosowania technologii osadu czynnego do biodegradacji ścieków z przemysłu ziemniaczanego*, Politechnika Poznańska, praca magisterska, 2015.
18. http://technomaps.veoliawatertechnologies.com/processes/lib/pdfs/3051,AK_MBBR_2_page_New-profile.pdf, [dostęp: 28.02.2016].
19. <http://www.dasusa.com/whyamb.htm>, [dostęp: 28.02.2016].
20. <http://www.headworksinternational.com/userfiles/file/HW%20BIO%20Literature/ActiveCell%20Brochure%20WEB%20LTR.pdf>, [dostęp: 28.02.2016].

21. Litwińska M., Kruszelnicka I., Ginter-Kramarczyk D., Poszwa P.:
Kształty nośników w technologii MBBR, artykuł na etapie wydania w magazynie INSTAL.
22. <http://www.headworksinternational.com/biological-wastewater-treatment/IFAS.aspx>, [dostęp: 29.02.2016].

inż. Ewelina Łapińska, dr inż. Elżbieta Wołejko¹⁾, mgr inż. Urszula Wydro¹⁾,
dr inż. Joanna Struk-Sokołowska²⁾, dr n. tech. Janina Piekutin²⁾,
prof. dr hab. Tadeusz Łoboda¹⁾

Politechnika Białostocka

¹⁾Zakład Biologii Sanitarnej i Biotechnologii

²⁾Katedra Technologii w Inżynierii i Ochronie Środowiska

ul. Wiejska 45A, 15-351 Białystok

¹⁾ewelkaha@o2.pl

Wpływ osadu ściekowego na zawartość chlorofilu w trawach miejskich

The influence of sewage sludge on the content of chlorophyll
in the grass urban

Słowa kluczowe: *osad ściekowy, trawy miejskie, chlorofil, sucha masa*

Keywords: *sewage sludge, grass urban, chlorophyll, dry matter*

Streszczenie: Celem pracy była ocena wpływu osadu na gromadzenie się biomasy oraz na zawartość barwników fotosyntetycznych w trawach miejskich. Badania zostały przeprowadzone na dwóch powierzchniach doświadczalnych zlokalizowanych na pasach zieleni wzdłuż tras komunikacyjnych, znajdujących się przy ulicy Popiełuszki i Hetmańskiej w Białymstoku. Do nawożenia obiektów badawczych użyto dwóch dawek osadu granulowanego: 9 i 18 kg/m² oraz wykorzystano mieszanę traw ROADSIDE.

Badania chlorofilu i suchej masy wykazały sezonowe wahania, które mogły być spowodowane takimi czynnikami jak: obecność metali ciężkich pochodzących z osadów ściekowych oraz z pobliskich ciągów komunikacyjnych, czynnikami atmosferycznymi, takimi jak temperatura czy okresowa susza. Dodatkowo na zawartości suchej masy miały wpływ dawki osadu. Według przeprowadzonych badań przy ulicy Popiełuszki i Hetmańskiej osad granulowany działał stymulująco na gromadzenie się barwników fotosyntetycznych oraz nie zaobserwowano zbyt dużych wahań stosunku chlorofilu *a* do *b*, który był prawie przez cały okres wegetacji na prawidłowym poziomie.

Oznaczenia suchej masy wykazały, że osad granulowany dodany do gleby miejskiej w ilości 9 i 18 kg/m² działał stymulująco na jej wzrost na obu terenach badawczych.

1. Wstęp

Osady ściekowe stanowią nieodłączny produkt oczyszczania ścieków. Nie wynaleziono jeszcze rozwiązań pozwalających na całkowitą eliminację osadów ze środowiska ani bez-osadowych technologii oczyszczania ścieków. Wszystkie procesy związane z oczyszczaniem ścieków są czasochłonne i złożone, a koszty wysokie, dochodzące nawet do 60% kosztów ogólnych oczyszczalni [1]. Jak podaje Bień i in. [2] objętość osadów zwiększa się z roku na rok ze względu na wzrastający odsetek ludności miejskiej i wiejskiej obsługiwanej przez oczyszczalnie ścieków, co związane jest z rozbudową sieci kanalizacyjnej. Ilość masy osadów również w głównej mierze uzależniona jest od przyjętej i realizowanej technologii oczyszczania, sposobu i stopnia oczyszczania ścieków oraz stopnia rozkładu substancji organicznych w procesie tzw. stabilizacji [1].

Środowisko osadów ściekowych jest bardzo złożone. W skład osadów ściekowych wchodzi gazy rozpuszczone, ciała stałe oraz woda. Stanowią one 1 - 2% ogólnej objętości ścieków dopływających do oczyszczalni [3]. W Polsce średnia ilość osadów, które powstają z 1 m³ oczyszczonych ścieków wynosi 0,247 kg_{sm}/m³. Ilość osadów zależy od reagentów, które są stosowane przy oczyszczaniu ścieków i przeróbce osadów, wartości BZT₅ oraz ilości zawiesin zawartych w ściekach dopływających do oczyszczalni oraz technologii oczyszczania i stopnia ustabilizowania osadów [1].

Osady ściekowe mogą być wykorzystane przyrodniczo, poprzez nawożenie gleb, rekultywację bezglebowych gruntów i gleb zdegradowanych oraz roślinne utrwalenie powierzchni bezglebowych, które są narażone na erozyjne działanie wiatru i wody [3]. Jak podaje Podedworna i Umiejewska [4], w osadach ściekowych występuje bogactwo składników nawozowych (azot, fosfor, magnez, siarka, wapń) oraz próchnicotwórczych, dlatego powinno się dążyć do przywrócenia tych składników do środowiska, szczególnie w sytuacji, kiedy coraz częściej obserwuje się deficyt substancji organicznej w glebie [5]. Na poprawę właściwości fizycznych gleby, w tym zwiększanie pojemności sorpcyjnej wpływają substancje organiczne, natomiast składniki pokarmowe, takie jak azot, potas i fosfor przekazują glebie substancje mineralne, które są niezbędne do właściwego rozwoju mikroorganizmów glebowych oraz roślin [6]. Substancje organiczne są substratem i źródłem energii przeobrażeń biochemicznych mikroorganizmów znajdujących się w glebie [4].

Według Rosikoń [7] osady ściekowe poprawiają strukturę gleby poprzez zwiększenie pojemności wodnej, stopnia infiltracji oraz stabilności agregatowej. Zawarta w nich substancja nieorganiczna i organiczna wiąże metale ciężkie [7]. Wielu autorów udowodniło jego pozytywny wpływ na rozwój bakterii glebowych. Zwiększa się też ilość promieniowców i grzybów [8; 9; 10]. Osady ściekowe mogą być także dobrym źródłem składników pokarmowych dla roślin [11], dlatego aplikacja osadów do gruntu jest uważana za najbardziej ekonomiczny sposób zagospodarowania tego odpadu [2].

Jednak oprócz pozytywnych aspektów, poważnym zagrożeniem stosowania osadów ściekowych może być wnoszenie wraz z osadem do

gleby metali ciężkich [12]. Jak zauważyli Singh i Agrawal [13] stężenie metali ciężkich w osadzie ściekowym zależy od takich czynników jak: pochodzenie osadu, procesu oczyszczania ścieków oraz procesu przeróbki osadów ściekowych, z kolei biodostępność metali wniesionych z osadem do gleby determinowana jest przez właściwości gleby takie jak pH, potencjał redox, zawartość materii organicznej jak również od wielkości zastosowanej dawki osadu. Niektóre metale ze względu na różny charakter fizykochemiczny oraz właściwości, mogą wykazywać powinowactwo do innych składników osadów ściekowych, jak i gleby do której są dodawane [14]. Kolejnym problemem mogą być substancje toksyczne, pochodzące głównie ze ścieków przemysłowych, bytowo-gospodarczych oraz ścieków deszczowych, do których należą WWA (wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne), PCB (polichlorowane bifenylo), AOX (absorbowane organiczne związki chloru), PCDD (polichlorowane dibenzo-p-dioksyny) oraz PCDF (polichlorowane dibenzofurany) [4].

Istotną kwestią są również organizmy patogenne, takie jak bakterie, wirusy, pasożytnicze robaki i pierwotniaki. Pochodzą one przede wszystkim od zwierząt z ferm hodowlanych, rzeźni, ze szpitali, od osób chorych oraz z gospodarstw domowych. Charakteryzują się długim okresem przeżycia w glebie, dlatego zagrożenie jest możliwe w czasie utylizacji osadów w środowisku glebowym. Na ich czas przetrwania wpływa wiele czynników, do których należą rodzaj nawożonych upraw, rodzaj gleby, pH gleby, wilgotność, temperatura oraz nasłonecznienie [4].

Gleby miejskie można zaliczyć do terenów zdegradowanych, charakteryzujących się przekształceniami mechanicznymi profilu glebowego, tj. przemieszaniem poziomów i warstw glebowych,

domieszki materiałów obcych, najczęściej odpadów budowlanych, ubicia warstw glebowych, co powoduje, że ich struktura jest gęsta, mają niską zawartość próchnicy, niską pojemność wodną i przepuszczalność dla wody, zróżnicowany odczyn oraz wykazują słabą aktywność biologiczną, co utrudnia pobieranie składników pokarmowych przez rośliny [15]. Ponadto wciąż rozwijający się przemysł i transport komunikacyjny są zagrożeniami, które sprawiają że gleby miejskie wymagają zabiegów rekultywacyjnych ze względu na postępującą degradację chemiczną gleb, która prowadzi do trwałego i postępującego pogarszania ich właściwości [16].

Rośliny pobierają substancje toksyczne głównie z roztworu glebowego poprzez system korzeniowy [17], ale absorbują je również z powietrza atmosferycznego (np. w okolicy szlaków komunikacyjnych) przez aparaty szparkowe i powierzchnie liści w postaci gazowej lub jako metale rozpuszczone w wodzie opadowej [18, 19]. Dlatego rośliny, które są wykorzystywane w fitoremediacji terenów miejskich powinny posiadać tolerancję na duże stężenie ksenobiotyków, zdolność do akumulacji paru zanieczyszczeń równocześnie, wysoki poziom akumulacji lub biodegradacji zanieczyszczeń, odporność na szkodniki i choroby oraz trudne warunki środowiska, ponadto powinny charakteryzować się szybkim wzrostem i dużą produkcją biomasy [20]. Najczęściej stosowane w fitoremediacji są trawy, a gatunki traw, to m.in. rajgras wyniosły (*Arrhenatherum elatius*), stokłosa bezostna (*Bromus inermis*), kupkówka pospolita (*Dactylis glomerata*), życica trwała (*Lolium perenne*), kostrzewa owcza (*Festuca ovina*), kostrzewa czerwona (*Festuca rubra*) oraz wiechlina łąkowa (*Poa pratensis*). Czasami wprowadzane są gatunki obcego pochodzenia, takie jak miskant cukrowy

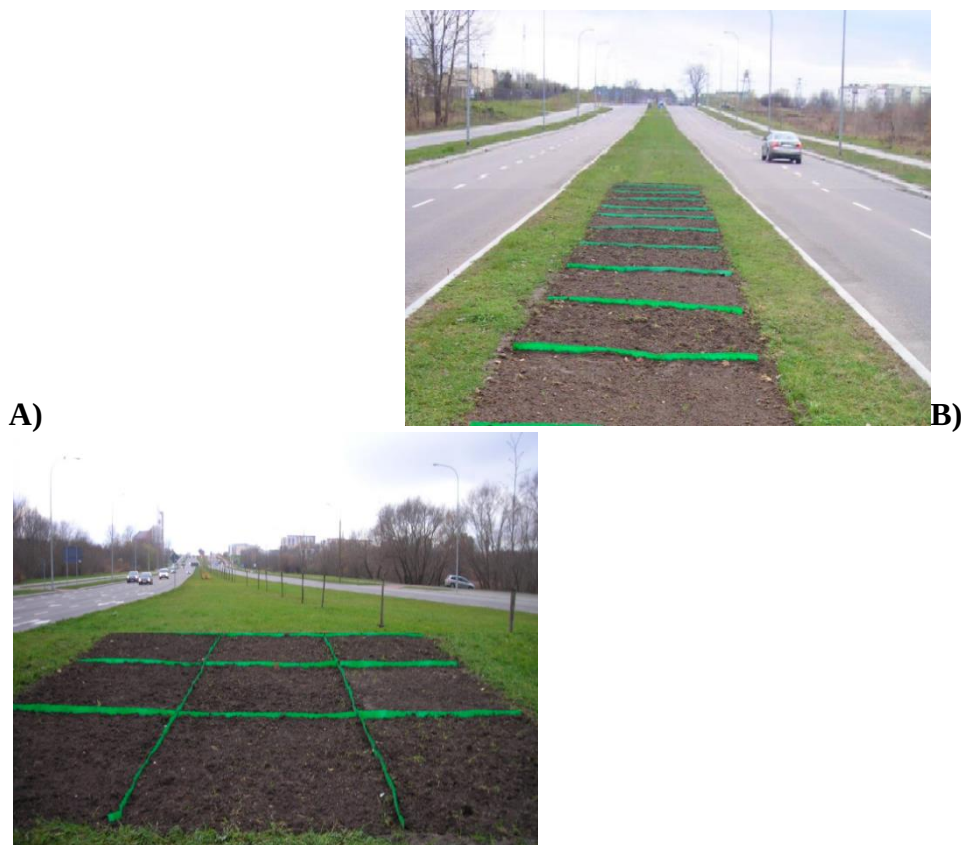
(*Miscanthus sacchariflorus*), spartyna preriowa (*Spartina pectinata*), spartyna grzebieniasta (*Spartina pectinata Aureomarginata*), czy też turówka stepowa (*Hierochloe repens*), lecz rośliny te w klimacie Polskim często nie wykształcają nasion [21].

Celem pracy była ocena wpływu granulatu na bazie osadu ściekowego na gromadzenie się biomasy części nadziemnej traw oraz na zawartość barwników fotosyntetycznych w trawach miejskich.

2. Metodyka

2.1. Obiekt badań

Badania przeprowadzono na dwóch powierzchniach badawczych, usytuowanych pomiędzy pasami jezdni w Białymstoku, założonymi jesienią 2014 r. Teren badawczy przy ulicy Popiełuszki znajduje się przy rondzie Gen. Augusta Emilia Fieldorfa „Nila” w odległości około 50 m, w kierunku Galeria Zielone Wzgórza przy osiedlu Leśna Dolina i Słoneczny Stok, natomiast teren badawczy przy ulicy Hetmańskiej znajduje się między rondem Gen. Augusta Emilia Fieldorfa „Nila”, a zakładem PKP Energetyka Zakład Wschodni, jadąc w kierunku osiedla Zielone Wzgórza. Każdy z tych obszarów posiadał powierzchnię 45 m² o wymiarach 7,5 x 6 m lub 18 x 2,5 m. Na obu obszarach zostało utworzonych po 9 poletek o wymiarach 2 x 2,5 m, co daje powierzchnie 5 m² każde. Badania obejmowały w sumie 18 poletek. Na rysunku 1 zostały zaprezentowane układy pokazujące rozłożenie poszczególnych obiektów.



Rysunek 1. Powierzchnie badawcze przy ul Hetmańskiej (A) i Popieluszki (B)

Źródło: Opracowanie Urszula Wydro

Z poletek zostały pobrane próbki gleb, w celu oznaczenia niezbędnych parametrów, aby można było zastosować osad ściekowy. Badania te zostały przeprowadzone zgodnie z wymogami stawianymi w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 13 lipca 2010 roku w sprawie komunalnych osadów ściekowych [22]. Do oceny gleb pod zastosowanie osadów ściekowych brano pod uwagę normy dotyczące wykorzystania osadów do rekultywacji gruntów nierolnych. Wyniki przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Wyniki badań gleb, na których znajdują się poletka doświadczalne

Parametr	Jednostka miary	Wynik badań		Wartość dopuszczalna z Rozporządzenia z dnia 13 lipca 2010 r.
		Ulica Popieluszki	Ulica Hetmańska	
Kategoria gleby	-	lekka	lekka	-
Odczyn pH	-	7,6	7,9	-
Azot ogólny	%	0,21	0,16	-
P₂O₅ przyswajalny	mg/100 g	22,0	7,3	-
Miedź ogólna	mg/kg s. m.	17,9	9,46	50
Nikiel ogólny	mg/kg s. m.	5,89	4,48	30

Źródło: Opracowanie własne

Następnie rozprowadzono osad ściekowy według zaplanowanych schematów. Poletka o numerze 1 to poletka kontrolne, na których nie zastosowano osadu. Na poletkach o numerze 2 rozprowadzono 9 kg/m² osadu, natomiast na poletkach o numerze 3 wartość wynosiła 18 kg/m². W celu dokładnego wymieszania osadu został on równomiernie rozprowadzony i przekopany z ziemią. Osad ściekowy pochodził z oczyszczalni ścieków w Białymstoku i miał postać ustabilizowanego osadu ściekowego o konsystencji stałej (granulowanej). Spełniał wymagania ujęte w Rozporządzeniu [22]. Właściwości osadu zostały przedstawione w tabeli 2.

Tabela 2. Właściwości osadu ściekowego „Granbial” z oczyszczalni ścieków w Białymstoku, użytego w doświadczeniu

Parametr	Jednostka miary	Wynik badań	Wartość dopuszczalna z Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 13 lipca 2010 r.
pH	-	8,2	-
Sucha masa	%	81,7	-
Substancja organiczna	% s.m.	56,9	-
Fosfor ogólny	% s.m.	3,26	-
Azot ogólny	% s.m.	4,62	-
Ca	% s.m.	3,79	-
Mg	% s.m.	0,57	-
Pb	mg/kg s.m.	26	1000
Cd	mg/kg s.m.	>1,25	25
Cu	mg/kg s.m.	198	1200
Zn	mg/kg s.m.	1045	3500
Obecność bakterii chorobotwórczych z rodzaju <i>Salmonella</i>	Ilość/100 g osadu	0	-
Liczba żywych jaj pasożytów <i>Ascaris sp.</i>, <i>Trichuris sp.</i>, <i>Toxocara sp.</i>	Ilość/kg s.m.	0	-

Źródło: Dane uzyskane z Oczyszczalni ścieków w Białymstoku

Na obu terenach trawa została posiana na początku maja 2015 roku. Użyto mieszanki ROADSIDE, która pochodzi z firmy Barenbrug, o następującym składzie:

- kostrzewa czerwona (rozłogowa) BARUSTIC – 52 %,
- życica trwała BARMEDIA – 32 %,
- kostrzewa czerwona (kępowa) BARDIVA – 6 % (NL),

- wiechlina łąkowa BARON – 5 %,
- kostrzewa czerwona (kępowa) BARDIVA – 5 % (BE).

Na każdą powierzchnię wysiano po 167 g mieszanki traw na 5 m² powierzchni. Wykonano to w sposób ręczny, a następnie zwałowano glebę. Dodatkowo w celu wymieszania ziarenek trawy z ziemią rozgrabiono powierzchnię na głębokość 1 cm i ponownie zwałowano. Aby zapobiec wywiewania nasion oraz działaniu czynników zewnętrznych poletka przykryto folią ogrodniczą.

2.2. Oznaczanie suchej masy roślin

Każdego miesiąca pobierano rośliny z każdego poletka z powierzchni 0,11 m², a następnie umieszczano w odpowiednio oznaczonych kopertach. W dalszej kolejności suszono przez 2 godziny w temperaturze 105°C, a później w temperaturze 75°C aż do całkowitego odparowania wody.

2.3. Oznaczanie zawartości chlorofilu

Z każdej kombinacji pobrano po 1 g świeżych liści następnie rozcierano je w moździerz z dodatkiem piasku kwarcowego i dodawano 5 cm³ acetonu oraz 0,1 g CaCO₃ w celu zobojętnienia kwasów. Otrzymany roztwór przesączono ilościowo przez sączek z bibuły do kolbki miarowej, której pojemność wynosiła 25 cm³, spłukując go każdorazowo niewielkimi ilościami acetonu, by nie zostały ślady zielonej barwy. Przez cały czas roztwory utrzymywano w niskiej temperaturze oraz chroniono przed światłem. W końcowym etapie dopełniono acetonem do kreski, wymieszano i za pomocą spektrofotometru wyznaczono absorbancję przy długościach fali 663

i 645 nm, na podstawie których wyznaczono zawartość chlorofilu ze wzorów (1 i 2) [23].

$$\text{Chlorofil } a = (12,7 \cdot D_{663} - 2,7 \cdot D_{645}) \cdot \frac{V}{100W} [\text{mg/g św. m.}] \quad (1)$$

$$\text{Chlorofil } b = (22,9 \cdot D_{645} - 4,7 \cdot D_{663}) \cdot \frac{V}{100W} [\text{mg/g św. m.}] \quad (2)$$

gdzie:

V – objętość ekstraktu acetonowego w cm^3 .

W – waga próbki w g.

D_{663} i D_{645} – wartość absorbancji ekstraktu przy długościach fali 663 i 645 nm.

2.4. Badania meteorologiczne

Dane meteorologiczne uzyskano ze stacji meteorologicznej Politechniki Białostockiej. Obejmowały one stan pogody na terenie miasta Białystok, a mianowicie średnie temperatury powietrza oraz sumy opadów w danym miesiącu. Obserwacje były realizowane w okresie 7 miesięcy – od kwietnia do października (Tabela 3).

Tabela 3. Badania meteorologiczne przeprowadzone na obszarze miasta Białystok

Miesiąc	Średnia temp. Powietrza [°C]	Suma opadów [mm]
Kwiecień	8,4	39,7
Maj	13,0	98,5
Czerwiec	17,7	28,1
Lipiec	19,4	56,4
Sierpień	22,5	4,5
Wrzesień	15,4	33,4
Październik	7,1	33,1

Źródło: Opracowanie własne na podstawie danych ze Stacji meteorologicznej Politechniki Białostockiej

2.5. Statystyka zebranych wyników

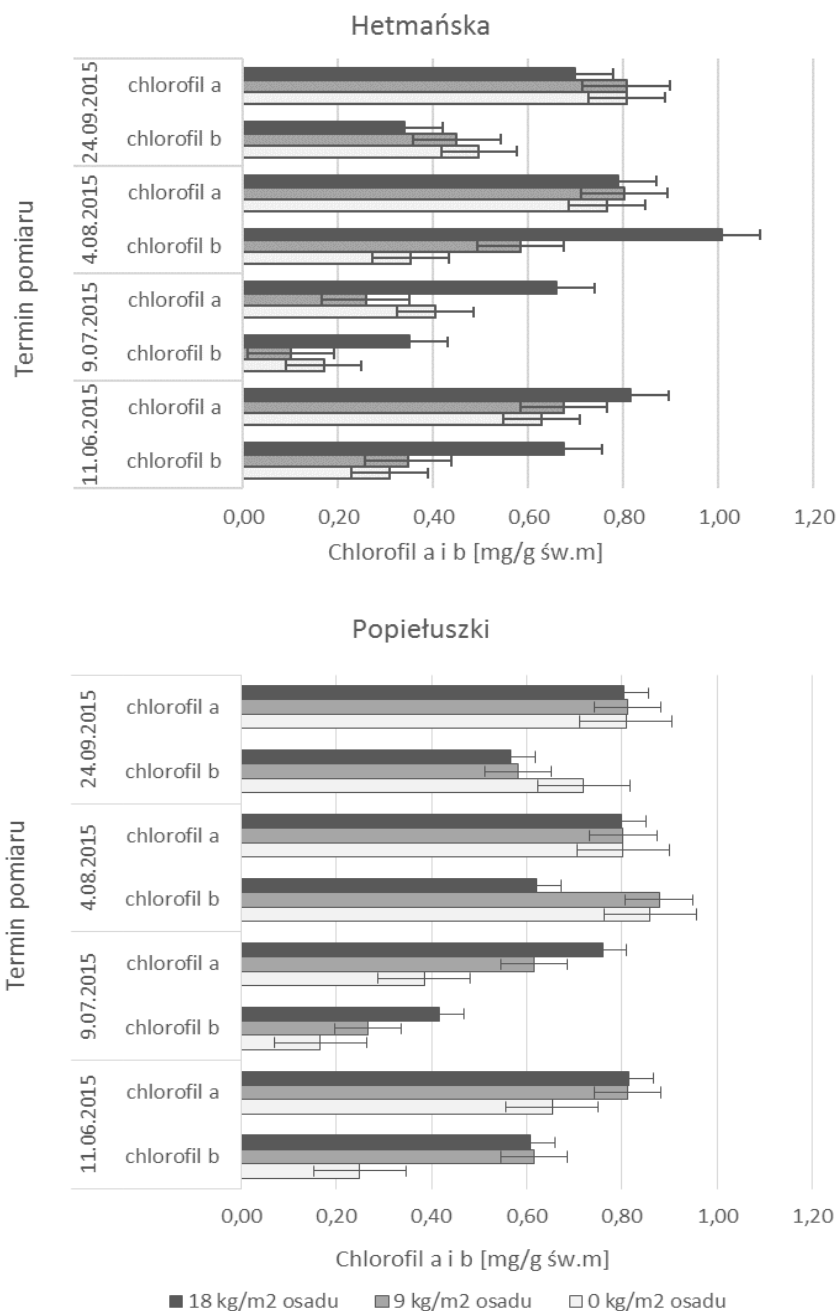
Uzyskane wyniki chlorofilu *a* i *b* oraz suchej masy zostały poddane podstawowej analizie statystycznej. Wyliczono średnią i odchylenie standardowe, minimum i maksimum oraz medianę dla uzyskanych wartości używając programu statystycznego Statistica 12.

3. Wyniki badań i dyskusja

Wydaje się być bardzo interesujące wykorzystanie osadów w uprawach wieloletnich, gdzie stopniowo uwalniające się składniki pokarmowe gwarantują wegetację roślin na satysfakcjonującym poziomie [24]. Jak podaje Gromiec i Gromiec [16] zagospodarowanie komunalnych osadów ściekowych, jest bardzo ważnym i nadal aktualnym problemem w związku ze stałym wzrostem komunalnych osadów ściekowych oraz znacznemu ograniczeniu możliwości ich składowania po dniu 1 stycznia 2013 r., a od 1 stycznia 2016 r. jest już niemożliwa. Z tego względu osady ściekowe mogą być dobrą bazą składników pokarmowych w uprawie traw, w szczególności na glebach miejskich [24]. W ostatnich kilkunastu latach zauważalny jest nie tylko brak przyrostu zieleni w wielu miastach Polski, ale nawet jej częściowy ubytek np. w Poznaniu [25]. Bardzo często w końcowym etapie budowy nowych ulic lub przy ich modernizacji - przy zakładaniu trawników stosuje się przypadkowe podłoże i nie zawsze właściwy skład gatunkowy mieszanek traw, co powoduje, że trawniki przyuliczne są mało efektywne i nietrwałe [26].

W niniejszej pracy zostały przeprowadzone badania wpływu osadu granulowanego na zawartość barwników fotosyntetycznych, a mianowicie chlorofilu *a* oraz *b*. Koncentracja chlorofilu *a* i *b* w częściach nadziemnych traw uzależniona była od terminu poboru,

lokalizacji i w mniejszym stopniu od dawki osadu ściekowego. Przy ulicy Popiełuszki najwyższa zawartość chlorofilu *a* została zaobserwowana w czerwcu przy dawce osadu 18 kg/m^2 i wynosiła $0,816 \text{ mg/g}$ św.m., natomiast najniższa w lipcu przy poletkach kontrolnych $0,385 \text{ mg/g}$ św.m.. Największe stężenie chlorofilu *b* było w sierpniu przy 9 kg/m^2 osadu i wynosiło $0,878 \text{ mg/g}$ św.m., natomiast najniższe $0,166 \text{ mg/g}$ św.m. zaobserwowano w lipcu przy poletku kontrolnym. Przy ulicy Hetmańskiej zawartość chlorofilu *a* oraz *b* była na najwyższym poziomie w roślinach pobranych z poletek z zastosowaną najwyższą dawką osadu (18 kg/m^2) dla chlorofilu *a* wyniosła $0,815 \text{ mg/g}$ św.m. w czerwcu, a chlorofilu *b* – $1,008 \text{ mg/g}$ św.m. w sierpniu, natomiast najniższe wartości zaobserwowano w lipcu przy dawce osadu 9 kg/m^2 dla chlorofilu *a* – $0,258 \text{ mg/g}$ św.m. oraz chlorofilu *b* – $0,101 \text{ mg/g}$ św.m. (rys. 2). Tak niskie wartości barwników asymilacyjnych w lipcu na poletkach przy ulicy Hetmańskiej mogły być spowodowane czynnikami atmosferycznymi, a mianowicie wysoką temperaturą powietrza oraz okresową suszą (tab. 3), które działały niesprzyjająco na aparaty fotosyntetyczne roślin, a tym samym zmniejszały zawartość barwników asymilacyjnych w roślinach.



Rysunek 2. Wpływ osadu granulowanego na zawartość barwników asymilacyjnych w trawach miejskich na terenach badawczych (Hetmańska i Popieluszki)

Źródło: Opracowanie własne

W badaniach własnych zaobserwowano stymulujący wpływ osadu granulowanego na zawartość barwników asymilacyjnych. Jednakże badane tereny znajdowały się pomiędzy trasami komunikacyjnymi, a więc na zawartość chlorofilu *a* oraz *b* mogły mieć wpływ również zanieczyszczenia, a w szczególności metale ciężkie pochodzące z transportu. W okresie tym zaobserwowano wysokie temperatury powietrza oraz brak opadów, zwłaszcza w sierpniu, co mogło doprowadzić do zachwiania równowagi między chlorofilem *a* oraz *b* (rys. 2, tab. 3). W całym sezonie wegetacyjnym średnia zawartość chlorofilu *a* w badanych roślinach przy ulicy Popiełuszki była wyższa w stosunku do poletek kontrolnych o 15% przy nawożeniu 9 kg/m² oraz 20% przy dawce 18 kg/m², natomiast chlorofilu *b* o 17% przy dawce 9 kg/m² i 11% przy dawce 18 kg/m². Z kolei przy ulicy Hetmańskiej stężenie chlorofilu *a* było niższe o 2,46% przy dawce 9 kg/m², a przy dawce osadu wynoszącej 18 kg/m² wyższe o 14%. Zawartość chlorofilu *b* przy dawce osadu 9 kg/m² była wyższa o 11%, natomiast przy dawce 18 kg/m², o 79% w stosunku do poletek bez nawożenia.

Wielu autorów [27; 28; 29] podkreśla, że stosunek ilościowy chlorofilu *a* do *b* powinien wynosić 3:1. Jak widać na rysunku 2 przy ulicy Popiełuszki oraz Hetmańskiej stosunek chlorofilu *a* do *b* był zachwiany i wynosił kolejno 1:1,09 przy nawożeniu osadem 9 kg/m² oraz 1:1,28 przy 18 kg/m² dawki osadu. Na podstawie danych uzyskanych ze stacji meteorologicznej Politechniki Białostockiej (tab. 3) zaobserwowano w sierpniu wysoką średnią temperaturę powietrza, sięgającą 22,5°C oraz towarzyszącą jej małą sumę opadów, która wynosiła 4,5 mm, co mogło być główną przyczyną zachwiania stosunku barwników asymilacyjnych. Zdaniem Hoekstra i wsp. [30] łagodny

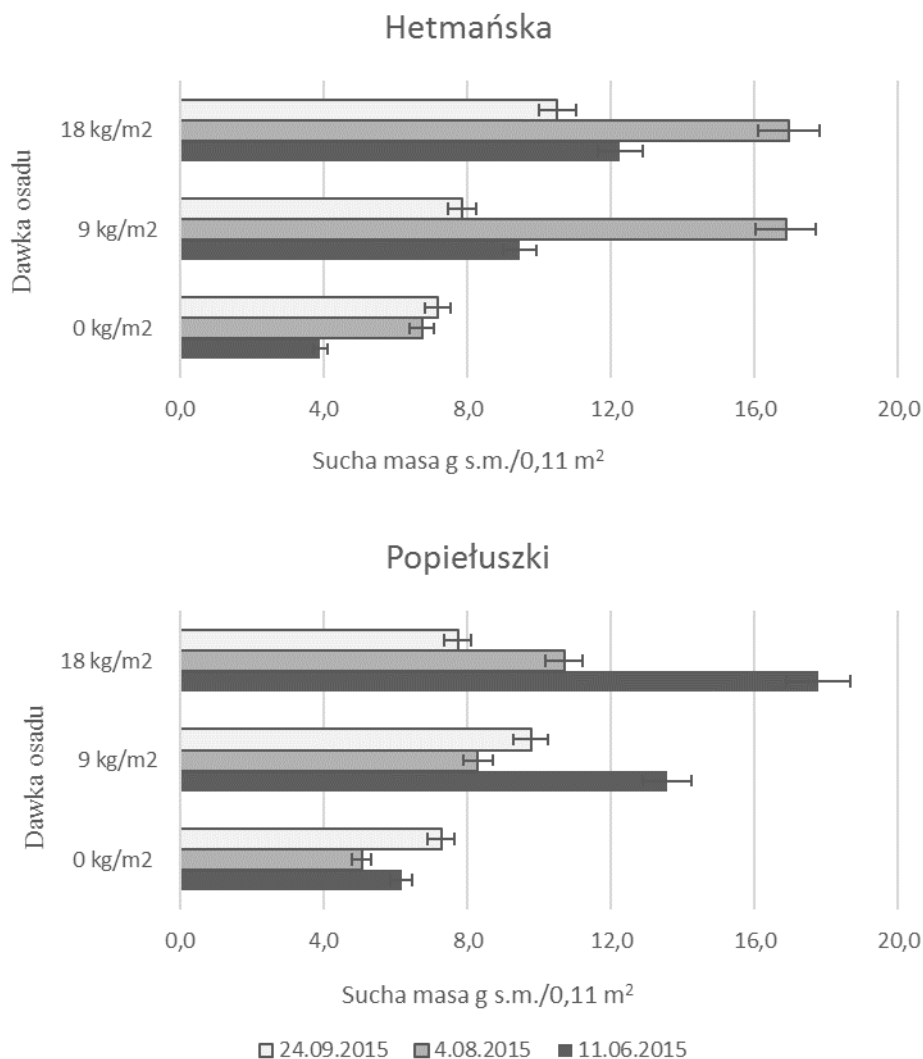
deficyt wody, spowodowany niewielką suszą, wywołuje w roślinach najczęściej zmiany biochemiczne, które umożliwiają przystosowanie do życia w zmienionych warunkach poprzez obniżenie turgoru, zagęszczenie związków rozpuszczalnych w soku komórkowym, a także zmniejszenie objętości komórek. Z kolei, na skutek drastycznego niedoboru wody w glebie (gwałtowna susza) dochodzi zwykle do wielu niekorzystnych zmian zarówno strukturalnych, jak i funkcjonalnych na poziomie komórkowym. Występują zmiany w selektywności błon plazmatycznych, dochodzi do hamowania aktywności enzymów, a w konsekwencji do utraty kompartmentacji komórek i zakłócenia przebiegu procesów metabolicznych [31].

Inni autorzy podają [32; 33; 34], iż wilgotność gleby ma istotny wpływ na powierzchnię liści, a stres spowodowany przez niedobór wody w glebie znacząco wpływa na spadek różnych parametrów w tym również chlorofilu. Jak zaobserwowali w swoich badaniach Podleśny i Podleśna [35] wysoka temperatura znacznie obniżała stężenie barwników asymilacyjnych a tym samym wpływała na produkcję biomasy roślin. W badaniach własnych na poletkach badawczych usytuowanych pomiędzy ciągami komunikacyjnymi, występujący tam wzmożony ruch samochodowy mógł wpływać negatywnie na rośliny powodując wzrost temperatury przy powierzchni gleby oraz dostarczać metali ciężkich.

Zanieczyszczenie powietrza pyłami i toksycznymi gazami uszkadzają i mogą zatykać szparki wpływając na zaburzenia głównych procesów fizjologicznych, w tym wymiany gazowej i w końcowym efekcie wpływać na ich wzrost. Według Bassuk i in. [36] najważniejszym czynnikiem ograniczającym wzrost roślin w pasach przyulicznych jest przesuszenie powietrza i gleby, które jest nasilane przez głębokie

zaleganie w centrum miast wód gruntowych, co uniemożliwia korzystanie z nich przez większość roślin. Stosunkowo duże zróżnicowanie warunków termicznych w ciągu roku, wyrażające się dużą amplitudą temperatur – przegrzaniem podczas upałów i przemarzaniem zimą, oraz wyższe temperatury w zurbanizowanym otoczeniu w porównaniu do terenów pozamiejskich, powodują uszkodzenia roślin. Również wpływ na rośliny przyuliczne mają powstające w mieście silne wiatry oraz stagnujące powietrze. W badaniach własnych przy ulicy Popiełuszki wartość suchej masy w stosunku do poletek kontrolnych była wyższa o 71% przy dawce osadu wynoszącej 9 kg/m^2 oraz 96% przy dawce 18 kg/m^2 , natomiast przy ulicy Hetmańskiej o 92% przy dawce pojedynczej 9 kg/m^2 i 123% przy dawce podwójnej 18 kg/m^2 . Wskazuje to, że nawożenie osadem granulowanym miało pozytywny wpływ na gromadzenie suchej masy roślin. Wpływ na wyniki suchej masy mogą mieć także niektóre metale zawarte w osadzie granulowanym, takie jak cynk i żelazo [tab.2]. Według badań przeprowadzonych przez Wołejko i Łobodę [37] cynk oraz żelazo mają stymulujący wpływ na gromadzenie suchej masy części nadziemnej oraz podziemnej, tj. korzeni roślin, natomiast kadm, ołów czy miedź w zbyt dużych stężeniach działają hamująco na rozwój roślin. Potwierdzają to także badania przeprowadzone przez Grzesiuka i in. [38] gdzie wykazali oni wpływ dużego stężenie jonów ołowiu na zahamowanie wzrostu suchej masy zarówno części nadziemnych i podziemnych roślin. Według Prasad [39] toksyczność metali śladowych polega także na zastępowaniu przez nie metali właściwych w strukturach białek i w innych biomolekułach (np. Mg w chlorofilu, Ca w kalmodulinie), na ich preferencyjnym łączeniu się z tlenem, azotem i siarką wielu molekuł; na ich interakcjach z grupami

funkcyjnymi, np. z fosforanowymi ADP i ATP lub z grupami karboksylowymi, na co w szczególności są narażone rośliny wzdłuż ciągów komunikacyjnych.



Rysunek 3. Wpływ osadu granulowanego na gromadzenie się biomasy części nadziemnej traw na badanych trawnikach miejskich

Źródło: Opracowanie własne

W badaniach własnych na zawartości suchej masy mogła mieć wpływ również susza, która trwała przez cały okres wegetacyjny. Przy ulicy Popiełuszki w czerwcu oraz lipcu wartość suchej masy wzrastała wraz z dawką osadu granulowanego, natomiast we wrześniu najwyższa wartość była przy 9 kg/m² dawki osadu. Największa ilość suchej masy była w czerwcu przy dawce osadu 18 kg/m² i wynosiła 17,758 g s.m./0,11 m², natomiast najmniejsza w sierpniu na poletku kontrolnym i wynosiła 5,045 g s.m./0,11 m². Przy ulicy Hetmańskiej przy każdym pomiarze widać, że wraz ze wzrostem dawki osadu wzrastała wartość suchej masy. Najwyższą zaobserwowano w sierpniu przy dawce 18 kg/m² osadu (16,955 g s.m./0,11 m²), natomiast najniższą w czerwcu na poletku kontrolnym (3,898 g s.m./0,11 m²) (rys. 3). Według badań przeprowadzonych przez Podleśną i Podleśnego [40] na łubinie białym najwyższy plon suchej masy części nadziemnej i korzeni uzyskano z roślin, które rosły na dobrze uwilgotnionej glebie, sięgającej nawet do 70% zawartości wilgoci, natomiast u roślin rosnących w glebach o zawartości wilgoci 30% plon suchej masy był zdecydowanie mniejszy. Podobne wyniki uzyskał Volkman [41] na pszenicy, gdzie przedłużający się deficyt wody w glebie, powodował u roślin często redukcję powierzchni części nadziemnej, natomiast wpływał stymulująco na rozwój korzeni, które zaczynają wzmożony rozwój w kierunku warstw gleby lepiej zaopatrzonych w wodę.

Przeprowadzona analiza statystyczna w oparciu o wyniki zawartości barwników fotosyntetycznych w roślinach rosnących na danych poletkach przy ulicy Popiełuszki i Hetmańskiej wykazała, że osad granulowany działał stymulująco na ogólną zawartość chlorofilu. W tabeli 4 przedstawiono maksymalne i minimalne stężenia chlorofilu *a*

i *b* nieznacznie się od siebie różniły i wynosiły przy ul. Popiełuszki dla chl. *a* 0,385 – 0,816 mg/g św.m. i chl. *b* 0,166 – 0,878 mg/g św.m., natomiast przy ulicy Hetmańskiej chl. *a* 0,258 – 0,815 mg/g św.m. i chl. *b* 0,101 – 1,008mg/g św.m. Wartości średniej i mediany były do siebie zbliżone w obu przypadkach. Odchylenie standardowe, czyli miara przeciętnego odchylenia wyników od średniej były małe. W przypadku chlorofilu *a* i *b* wynosiło około 0,1.

Tabela 4. Analiza statystyczna chlorofilu *a* i *b* oraz suchej masy przy ulicy Hetmańskiej i Popiełuszki

Dawka osadu	0 kg/m ²	9 kg/m ²	18 kg/m ²	Średnia	Mini- Max	Mediana	Odchylenie standardowe
Hetmańska							
Chl <i>a</i> [mg/g św.m.]	0,651	0,635	0,740	0,675	0,258- 0,815	0,732	0,126
Chl <i>b</i> [mg/g św.m.]	0,332	0,370	0,593	0,432	0,101- 1,008	0,352	0,176
Sucha masa [g s.m./0,11 m ²]	5,936	11,388	13,236	10,187	3,898- 16,955	9,460	3,517
Popiełuszki							
Chl <i>a</i> [mg/g św.m.]	0,663	0,761	0,795	0,739	0,385- 0,816	0,803	0,094
Chl <i>b</i> [mg/g św.m.]	0,499	0,586	0,553	0,546	0,166- 0,878	0,596	0,181
Sucha masa [g s.m./0,11 m ²]	6,154	10,537	12,056	9,583	5,045- 17,758	8,285	2,987

Źródło: Opracowanie własne

Minimalne i maksymalne wyniki suchej masy wynosiły przy ulicy Hetmańskiej 3,898 - 16,955 g s.m./0,11 m², natomiast przy ulicy Popieluszki 5,045 – 17,758. Wartości średniej i mediany były do siebie zbliżone i wynosiły dla terenów badawczych około 10 g s.m./0,11 m² oraz 8,5 g s.m./0,11 m². Odchylenie standardowe było względnie niskie i wynosiło około 3,2.

4. Wnioski

1. Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że nawożenie komunalnymi osadami ściekowymi wpłynęło na zawartość chlorofilu *a* i *b* w trawach gazonowych oraz na stosunek tych barwników.
2. Zastosowane nawożenie osadem ściekowym z oczyszczalni ścieków w Białymstoku w pierwszych miesiącach wegetacji wpłynęło istotnie na zawartość chlorofilu *b*, czego efektem był niski stosunek chlorofilu *a* do *b*. Może to świadczyć, że zastosowane dawki osadu wywołały pewien rodzaj stresu u badanych roślin.
3. Długotrwała susza w okresie wegetacji, najbardziej odczuwalna w sierpniu, wpłynęła na stosunek chlorofilu *a* i *b* w części nadziemnej roślin na obu terenach badawczych.
4. Zastosowane nawożenie osadem granulowanym wpłynęło stymulująco na rozwój traw, a tym samym na gromadzenie biomasy części nadziemnych traw miejskich.

Literatura:

1. Miksch K., Sikora J.: *Biotechnologia ścieków*. Wyd. Naukowe PWN, Warszawa, 2010, str. 17-34.

2. Bień J., Neczaj E., Worwąg M., Grosser A., Nowak D., Milczarek M., Janik M.: *Kierunki zagospodarowania osadów w Polsce po roku 2013*, Inżynieria i Ochrona Środowiska, t. 14, nr 4, 2011, str. 375-384.
3. Bień J.: *Osady ściekowe. Teoria i praktyka*. Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa, 2007, str. 8-58.
4. Podedworna J., Umiejewska K.: *Technologie osadów ściekowych*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2008, str. 11-55.
5. Siuta J.: *Sposoby i obiekty przyrodniczego użytkowania osadów ściekowych*, Przegląd komunalny, dodatek branżowy – Kierunki zagospodarowania osadów ściekowych, nr 1, 2000, str. 9-10.
6. Gawdzik J.I.: *Specjacja metali ciężkich w osadzie ściekowym na przykładzie wybranej oczyszczalni komunalnej*, Ochrona Środowiska, t. 32, nr 4, 2010, str. 15-19.
7. Rosikoń K.: *Osady ściekowe w nawożeniu wybranych roślin energetycznych*, Inżynieria i Ochrona Środowiska, t. 17, nr 2, 2014, str. 339-348.
8. Nopora A., Grobelak A.: *Wpływ osadów ściekowych na aktywność mikrobiologiczną i biochemiczną gleby*, Inżynieria i Ochrona Środowiska, t. 17, nr 4, 2014, str. 619-630.
9. Augustynowicz J., Pietkiewicz S., Kalaji M.H., Russel S.: *Wpływ nawożenia osadem ściekowym na wybrane parametry aktywności biologicznej gleby oraz wydajności aparatu fotosyntetycznego słonecznika bulwiastego (*Helianthus tuberosus* L.)*, Woda - Środowisko - Obszary Wiejskie, t. 10 z. 2 (30), 2010, str. 7-18.
10. Augustynowicz J., Pietkiewicz S., Kalaji M.H., Russel S.: *Wpływ nawożenia osadem ściekowym na wybrane parametry biologii gleby*

- oraz wydajność aparatu fotosyntetycznego ślazuowca pensylwańskiego, Nauka Przyroda Technologie, t. 4 z. 6, 2010, str. 7-18.
11. Jama A., Nowak W.: *Wpływ komunalnych osadów ściekowych na plony i cechy biometryczne wybranych klonów wierzby krzewiastej (Salix ciminalis L.)*, Nauka Przyroda Technologie, t. 6 z. 3, 2012, str. 1-11.
 12. Merrinton G, Smernik RJ.: *Cadmium sorption in biosolids amended soil: result from a field trial*, Scie Total Environ, nr 327, 2004, str. 239-247.
 13. Singh R.P., Agrawal M.: *Potential benefits and risks of land application of sewage sludge*, Waste Manage, z. 28 (2), 2008, str. 247-358.
 14. Wilk M, Gawronek B.: *Metale ciężkie w osadach ściekowych*, Ochrona Środowiska Zasobów Naturalnych, nr 39, 2009, str. 40-59.
 15. Greinert A.: *Gleby i grunty miejskie*, [w:] *Stan środowiska w Zielonej Górze w 1999 roku*: pod red. Damczyk K., Lewicki Z., Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska, Zielona Góra, 2000, str. 107-117.
 16. Gromiec M.J., Gromiec T.M.: *Podstawy strategii zagospodarowania komunalnych osadów ściekowych w Polsce*, [w:] *Kierunki przeróbki i zagospodarowania osadów ściekowych*: pod red. Heidricha Z., Wyd Seidel-Przywecki, Warszawa, 2015, str. 7-14.
 17. Eapen S., D'Souza S. F.: *Prospect of genetic engineering of plants for phytoremediation of toxic metals*, Biotechnol, nr 23, 2005, str. 97-114.
 18. Haiyan W., Stuanes, A.: *Heavy metal pollution in air-water-soil-plant system of Zhuzhou city, Hunan province*, Water, Air and Soil Pollution, nr 147, 2003, str. 79-107.

19. Bonada B. R., Tu S., Ma L. Q.: *Absorption of foliarapplied arsenic by the arsenic hyperaccumulating fern (Pteris vitata L.)*, Sci. Total Environ, nr 332, 2004, str. 61-70.
20. Piotrowska- Niczyporuk A., Bajguz A.: *Fitoremediacja – alternatywa na czyste środowisko*. Polskie Towarzystwo Botaniczne, Białystok, 2013, str. 97-110.
21. Kacprzak M.: *Fitoremediacja gleb skażonych metalami ciężkimi*. Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa, 2013, str. 43-53.
22. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 13 lipca 2010 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych (Dz.U. 2010 nr 137 poz. 924).
23. Łoboda T.: *Barwniki asymilacyjne*. [w:] *Przewodnik do ćwiczeń z fizjologii roślin*: pod red. Strack Z., SGGW, Warszawa, 1998.
24. Kalembasa D, Malinowska E.: *Działanie osadu ściekowego na zawartość metali ciężkich w biomase trawy Miscanthus sacchariflorus oraz w glebie*, Ochrona Środowiska Zasobów Naturalnych, nr 42, 2010, str. 198-203.
25. www.poznan.pl/.../s8a/attachments.html?co=show&id=7603&instance=1017&parent=3106&lang=pl. Miejski Program Rewitalizacji dla miasta Poznania. Załącznik do Uchwały Nr LXXXIX/1006/IV/2006 Rady Miasta Poznania z dnia 7 marca 2006 r. [dostęp: 10.10.2015r.].
26. Pawluśkiewicz B.: *Analiza możliwości wykorzystania gazonowych odmian traw do poprawy powierzchni trawiastych na obszarach zurbanizowanych*. SGGW, Warszawa, 2009, str. 131.
27. Pokorska B., Urbański J., Lilpop J.: *Barwniki fotosyntetyczne*. Fundacja Bioedukacji, Warszawa, 2011, str. 3.

28. Hall D. O., Rao K. K.: *Fotosynteza*. Wyd. Naukowo – Techniczne, Warszawa, 2005, str. 48-69.
29. Strzałka K.: *Przemiany związków organicznych i energii u roślin*, [w:] *Fizjologia roślin*: pod red. Kopcewicz J., Lewak S. Wyd. PWN, Warszawa, 2005, str. 272-328.
30. Hoekstra F. A., Golovina E. A., Buitink J.: *Mechanism of plant desiccation tolerance*, Trends Plant Sci, nr 9, 2001, str. 431-438.
31. Farooq M., Basra M.A., Wahid A., Cheema Z.A., Cheema M.A., Khaliq A.: *Physiological role of exogenously applied glycinebetaine to improve drought tolerance in fine grain aromatic rice (Oryza sativa L.)*, J. Agron. Crop Sci., nr 194, 2008, str. 325-333.
32. Fariaszewska A., Staniak M.: *Changes in yield, leaf area and fluorescence chlorophyll parameters of different forage grasses cultivars under drought stress*, Acta Scientiarum Polonorum, z. 14 (4), 2015, str. 27-38.
33. Olszewska M.: *Wpływ stresu wodnego na intensywność fotosyntezy, zawartość chlorofilu i plonowanie odmian Dactylis glomerata L.*, Biuletyn Instytutu Hodowli i Aklimatyzacji Roślin, nr 225, 2003, str. 229-237.
34. Olszewska M.: *Reakcja koniczyny białej uprawianej na dwóch typach gleb na stres wodny*, Acta Scientinarum Polonorum, z. 3 (2), 2004, str. 203-213.
35. Podleśny J., Podleśna A.: *Wpływ wysokiej temperatury w okresie kwitnienia na wzrost, rozwój i plonowanie łubinu żółtego*, Acta Agrophysica, z. 19 (4), 2012, str. 825-834.
36. Bassuk N.L., Whitlow T., Wittick E.: *Evaluating Street Trees for Drought Tolerance. Improving the Quality of Urban Life with*

- Plants.*, International New York Botanical Garden Symp. on Urban Hort, nr 2, 1985, str. 174-187.
37. Wołejko E., Łoboda T.: *Wpływ metali ciężkich na szybkość gromadzenia biomasy u zbóż*, [w:] *Rolnictwo w kontekście zrównoważonego rozwoju obszarów wiejskich*: pod red. Kryk B., Malicki M., Wyd. Economicus, Szczecin, 2010, str. 209-223.
 38. Grzesiuk A., Czułowska I., Kowalczyk W., Horbowicz M.: *Wpływ jonów ołowiu na zawartość niektórych metabolitów i wzrost siewek gryki zwyczajnej (*Fagopyrum esculentum moench*)*, *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych*, nr 48, 2011, str. 86-95.
 39. Prasad M.N.V.: *Heavy metal stress in plants: from biomolecules to ecosystems*, Heidelberg. Springer-Verlag, 2nd Ed, 2004.
 40. Podleśny J., Podleśna A.: *Wpływ różnych poziomów wilgotności gleby na rozwój i plonowanie dwóch genotypów łubinu białego (*Lupinus albus L.*)*, *Biuletyn Instytutu Hodowli i Aklimatyzacji Roślin*, nr 228, 2003, str. 315-322.
 41. Volkman K.M.: *Water stress in roots of wheat: effects on leaf growth*, *Aust. J. Plant Physiol*, nr 24, 1997, str. 49-56.

mgr inż. Katarzyna Oszczapińska¹⁾, dr hab. inż. Iwona Skoczko²⁾
Politechnika Białostocka, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska
Katedra Technologii w Inżynierii i Ochronie Środowiska
ul. Wiejska 45A, 15-351 Białystok
¹⁾katarzyna.oszczapinska@gmail.com, ²⁾i.skoczko@pb.edu.pl

Problematyka przydomowych oczyszczalni ścieków na terenach wiejskich

Problematic aspects of infield sewage treatment plants in rural areas

Słowa kluczowe: *oczyszczanie ścieków, kanalizacja, przydomowe oczyszczalnie ścieków*

Keywords: *wastewater treatment, sewage system, infield sewage treatment plants*

Streszczenie: W artykule przedstawiono przegląd trudności związanych z projektowaniem i budową indywidualnych systemów oczyszczania ścieków zlokalizowanych na terenach o rozproszonej zabudowie. Ograniczenia odnoszące się do indywidualnych systemów oczyszczania ścieków podzielono na ekonomiczne, technologiczne oraz prawne. Poprzez podpisanie Traktatu akcesyjnego do Unii Europejskiej Polska zobowiązała się między innymi do zastosowania zapisów prawnych Wspólnoty odnośnie małych oczyszczalni ścieków do 2000 RLM. W kraju istnieje wiele obszarów pozbawionych, z różnych względów, możliwości uzbrojenia w zbiorczą sieć kanalizacyjną. W większości przypadków są to obszary o rozproszonej zabudowie. Z uwagi na większościowy udział ludności zamieszkującej tereny wiejskie właściwe zagospodarowanie ścieków tam powstających staje się wyzwaniem dla gospodarki ściekowej.

1. Wstęp

Z początkiem 2016 roku zaczęły obowiązywać w Polsce zapisy Traktatu akcesyjnego do Unii Europejskiej odnoszące się do systemów kanalizacji i oczyszczalni ścieków komunalnych. Wynikają one z dyrektywy Rady 91/271/EWG z dnia 21 maja 1991r. Zgodnie z nią

projektowanie, budowę i utrzymanie systemów zbierania ścieków należy prowadzić zgodnie z najlepszą dostępną wiedzą techniczną, uwzględniając przy tym względy ekonomiczne. Państwa Członkowskie Unii Europejskiej podpisując Traktat zobowiązały się do realizacji postanowień zawartych w Dyrektywie przy pomocy krajowych programów. W Polsce rolę tę pełni Krajowy program oczyszczania ścieków komunalnych (KPOŚK), zatwierdzony przez Radę Ministrów 16 grudnia 2003r. Program ten odnosi się jednak do zbiorczych oczyszczalni ścieków, podczas gdy decyzje o budowie indywidualnych systemów oczyszczania ścieków są podejmowane na podstawie kryterium gęstości zabudowy [1, 2]. Zapisy odnoszące się do oczyszczania ścieków mają ścisły związek z polityką wodną UE. W związku z powstaniem sprawozdania Europejskiej Agencji Środowiska z 10 listopada 1995r. „Środowisko w Unii Europejskiej – 1995”, jak i innymi analizami dotyczącymi zasobów wód powstała Ramowa Dyrektywa Wodna, a właściwie Dyrektywa 2000/60/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23 października 2000 r. ustanawiająca ramy wspólnotowego działania w dziedzinie polityki wodnej [3, 4]. Wejście w życie przepisów i zaleceń zawartych o obu dyrektywach zaowocowało rozwinięciem, również w Polsce, gospodarki ściekowej. Taki stan rzeczy przełożył się także na rozwój indywidualnych systemów oczyszczania ścieków, częściej nazywanych przydomowymi oczyszczalniami ścieków.

2. Funkcjonowanie przydomowych oczyszczalni ścieków w świetle prawa

Kluczowe zapisy prawne odnoszące się do przydomowych oczyszczalni ścieków znaleźć można we wspomnianej we wstępie

Dyrektywie 91/271/EWG, a dokładnie art. 3 ust. 1. Wskazuje on na potrzebę zastosowania „pojedynczych systemów lub innych właściwych systemów zapewniających ten sam poziom ochrony środowiska” w przypadku braku ekonomicznych lub przyrodniczych korzyści dla środowiska płynących z budowy i funkcjonowania systemów zbiorczych. Podobny zapis funkcjonuje również w Ustawie Prawo wodne – art. 42 ust. 4 [1, 5].

Istotnym punktem wyjścia dla wdrażania wcześniej wspomnianej Dyrektywy 91/271/EWG było uznanie całego obszaru Polski za wrażliwy. Wiąże się z tym wymogi dokładniejszego oczyszczania ścieków, także w systemach indywidualnych. Zostały one uwzględnione w Rozporządzeniu 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). W tabeli 1 przedstawiono najwyższe dopuszczalne wartości wskaźników zanieczyszczeń dla ścieków pochodzących z oczyszczalni ścieków o RLM poniżej 2000, w tym z indywidualnych systemów oczyszczania ścieków [6].

Tabela 1. Najwyższe dopuszczalne wartości wskaźników dla ścieków pochodzących z indywidualnych systemów oczyszczania ścieków

Lp.	Nazwa wskaźnika	Jednostka	Najwyższe dopuszczalne wartości wskaźników zanieczyszczeń dla ścieków bytowych lub komunalnych wprowadzanych do wód lub do ziemi (dla oczyszczalni ścieków poniżej 2000 RLM)
1	Pięciodobowe biochemiczne	mg O ₂ /l	40

	zapotrzebowanie tlenu (BZT₅ przy 20° C), oznaczane z dodatkiem inhibitora nitryfikacji		
2	Chemiczne zapotrzebowanie tlenu (ChZT_{Cr}), oznaczane metodą dwuchromianową	mg O ₂ /l	150
3	Zawiesiny ogólne	mg/l	50
4	Azot ogólny (suma azotu Kjeldahla (N_{Norg} + N_{NH4}), azotu azotynowego i azotu azotanowego)	mg N/l	30
5	Fosfor ogólny	mg P/l	5

Źródło: [6]

Przepisy zawarte w Krajowym programie oczyszczania ścieków komunalnych odnoszą się jednak do obszarów wchodzących w skład aglomeracji, czyli terenu na którym zaludnienie lub działalność gospodarcza są wystarczająco skoncentrowane, aby ścieki komunalne były zbierane i przekazywane do oczyszczalni ścieków komunalnych albo końcowego punktu zrzutu tych ścieków (art. 43 ust. 2 ustawy - Prawo wodne)”. Uwzględniając przyrost długości sieci kanalizacyjnej w latach 2007 – 2014 wynoszący 32 000 km na obszarach wiejskich przy 53 400 km ogółem problem nieuwzględnienia obszarów o rozproszonej zabudowie wydaje się być poważny. W 2014 roku w Polsce funkcjonowało 2 373 000 przydomowych systemów do odprowadzania ścieków, z czego około 92% stanowiły zbiorniki bezodpływowe. Na przestrzeni ostatnich kilku lat można zaobserwować pozytywną tendencję spadku liczby zbiorników bezodpływowych (o 2,9% w 2014 roku) na rzecz wzrostu liczby przydomowych oczyszczalni ścieków

(o 17% w 2014 roku). Niezmiernie ważną informacją dla przyszłych działań w zakresie gospodarki ściekowej powinny być dane GUS z 2014 roku, a mianowicie że około 83% wszystkich zbiorników bezodpływowych i aż 91% przydomowych oczyszczalni ścieków zlokalizowanych jest na terenach wiejskich [7].

3. Problemy związane z budową i funkcjonowaniem indywidualnych systemów oczyszczania ścieków

Tereny wiejskie wykazują duże zróżnicowanie pod względem gęstości zaludnienia. Oprócz zabudowy zwartej często mamy do czynienia z zabudową rozproszoną. Wpływa to na konieczność zindywidualizowanego rozpatrywania rozwiązań gospodarki ściekowej. Niezbędne w takiej sytuacji jest przeanalizowanie względów ekonomicznych i technicznych danego rozwiązania przy uwzględnieniu przepisów prawnych.

3.1. Podstawy analizy porównawczej kosztów stosowania zbiorczych i przydomowych oczyszczalni ścieków

Każda inwestycja, również budowa przydomowej oczyszczalni ścieków, wiąże się z określonymi nakładami finansowymi. Składają się na nie [8]:

- nakłady inwestycyjne – koszt przykanalików oraz przydomowej oczyszczalni ścieków;
- koszty eksploatacji – w zależności od typu oczyszczalni mogą to być energia elektryczna, koszty wywozu osadów.

Jak podaje Heidrich i Stańko (2015) budowa przydomowej oczyszczalni ścieków jest zasadna, gdy spełniona będzie nierówność [9]:

$$\Sigma I_{PO\dot{S}} \leq I_{ZO\dot{S}} + I_{SK} \quad (1)$$

gdzie:

$\Sigma I_{PO\dot{S}}$ – sumaryczne nakłady inwestycyjne ponoszone przy budowie przydomowych oczyszczalni ścieków [zł],

$I_{ZO\dot{S}}$ – nakłady inwestycyjne ponoszone przy budowie zbiorczej oczyszczalni ścieków obsługującej tę samą liczbę mieszkańców co przydomowe oczyszczalnie ścieków [zł],

I_{SK} – nakłady inwestycyjne ponoszone przy realizacji sieci kanalizacyjnej obsługującej tę samą liczbę mieszkańców co przydomowe oczyszczalnie ścieków [zł].

W przypadku przydomowych oczyszczalni ścieków Heidrich i Stańko (2015) zaproponowali następujący wzór na obliczenie nakładów inwestycyjnych [9]:

$$I_{PO\dot{S}} \leq \frac{4967 \cdot M^{0,731} + 250 \cdot M \cdot l^M}{n} \quad (2)$$

gdzie:

$I_{PO\dot{S}}$ – nakłady inwestycyjne charakteryzujące przydomową oczyszczalnię ścieków [zł],

M – liczba mieszkańców korzystających z przydomowych oczyszczalni ścieków,

l^M – jednostkowa długość sieci kanalizacyjnej [m/M],

n – liczba przydomowych oczyszczalni ścieków.

Oprócz kosztów inwestycyjnych trzeba się liczyć z nakładami rocznymi oczyszczania ścieków. Uwzględniane są one przy obliczaniu wskaźnika oczekiwanych kosztów rocznych oczyszczania na etapie projektowania przydomowej oczyszczalni. Pozwala to na porównanie

ze sobą rozwiązań technologicznych o zbliżonym efekcie oczyszczania ścieków [10].

$$K_r = r \cdot I + k_e \quad (1)$$

$$r = \sum_{t=1}^n \frac{1}{1+p} \quad (2)$$

gdzie:

K_r – wskaźnik kosztów rocznych oczyszczania ścieków

r – współczynnik umorzenia kapitału

n – liczba lat eksploatacji

p – realna stopa procentowa

k_e – roczne koszty eksploatacji [zł/rok]

3.2. Aspekty technologiczne

Poza aspektami ekonomicznymi niezmiernie ważne są możliwości technologiczne analizowanego rozwiązania gospodarki ściekowej. Jak podają Heidrich i in. (2008) budowa kanalizacji grawitacyjnej na obszarach wiejskich zalecana jest dla zabudowy zwartej, przy spadku terenu w kierunku oczyszczalni ścieków. Istotne jest również położenie zwierciadła wód gruntowych na głębokości około 8 m. Z kolei obszary o urozmaiconej rzeźbie terenu, z wysokim zwierciadłem wód gruntowych mogą być wyposażone w system kanalizacji ciśnieniowej. Warunkiem budowy takiego systemu jest opłacalność finansowa inwestycji. W przypadku, gdy istnieją wyżej wymienione ograniczenia dla budowy sieci kanalizacyjnej właściwe jest zastosowanie indywidualnych systemów oczyszczania ścieków [11]. Jest to o tyle trudne, że ścieki pochodzące z terenów wiejskich odznaczają się zmiennymi w czasie stężeniami zanieczyszczeń, szczególnie odnośnie biogenów [12].

Wyboru rozwiązania technologicznego POŚ należy dokonywać w oparciu o [11]:

- ilość odprowadzanych ścieków,
- ładunki zanieczyszczeń zawartych w ściekach surowych,
- warunki gruntowo-wodne,
- powierzchnię udostępnioną na potrzeby inwestycji,
- aspekty ekonomiczne.

Przydomowa oczyszczalnia ścieków może składać się z osadnika gnilnego, drenażu rozsączającego, filtru piaskowego, studni chłonnej, złoża biologicznego, komory osadu czynnego, złoża hydrofitowego.

Osadnik gnilny jest elementem niezbędnym w większości typów oczyszczalni przydomowych. Panują w nim warunki beztlenowe, a więc oprócz procesów sedymentacji i flotacji zachodzą tu procesy fermentacji. W wyniku tych zjawisk powstaje osad, który należy przewozić do większej oczyszczalni ścieków w celu ich dalszej przeróbki i unieszkodliwienia. Prawidłowo dobrany i właściwie eksploatowany osadnik gnilny zapewnia sklarowanie ścieków, pozwalając na dalsze ich oczyszczanie [11].

Ścieki po wstępnym oczyszczeniu w osadniku gnilnym mogą zostać skierowane do drenażu rozsączającego. Doboru typu i wielkości systemu do rozsączania należy dokonać w oparciu o stopień przepuszczalności gruntu oraz maksymalny poziom zwierciadła wody gruntowej [13]. Działanie to ma za zadanie ochronę, jakości wód gruntowych przed ewentualnym przeniknięciem ścieków. Dane literaturowe wskazują na możliwość przenikania do wód zanieczyszczeń pochodzących z oczyszczalni wykorzystujących drenaż rozsączający w celu doczyszczania ścieków [14, 15]. Właściwie zaprojektowana

i wykonana oczyszczalnia ścieków wykorzystująca drenaż rozsączający prowadzi do oczyszczenia ścieków z substancji organicznych. Niestety w związku z procesami nityfikacji w drenażu oczyszczone ścieki mogą charakteryzować się wysokimi stężeniami azotu azotanowego. Mimo prostej konstrukcji wymagającej niskich nakładów finansowych należy wziąć pod uwagę duże powierzchnie wymagane pod budowę drenażu oraz brak możliwości kontrolowania jakości oczyszczonych ścieków [16].

Jako drugi stopień oczyszczania ścieków stosowane są również filtry piaskowe. Wstępnie oczyszczone ścieki są okresowo doprowadzane do złoża filtracyjnego. Tam na powierzchni materiału budującego złożo następuje adsorbowanie drobnych zawiesin i ciał stałych. Wytworzona błona biologiczna z osiedlonymi na niej mikroorganizmami odpowiedzialna jest za rozkład substancji organicznych tak w warunkach tlenowych – nityfikacja, jak i anoksycznych w głębszych warstwach – denityfikacja [17].

W przeciwieństwie do drenażu rozsączającego filtry piaskowe pionowe stosować można na gruntach nieprzepuszczalnych. Obszar o niekorzystnych warunkach gruntowo-wodnych można także wyposażyć w oczyszczalnię ścieków działającą w oparciu o złoża hydrofitowe, złoża biologiczne, osad czynny czy też hybrydowe [18].

Zasada działania złóż hydrofitowych przypomina naturalny ekosystem bagienny [19]. Istnieją dwa rozwiązania przepływu ścieków przez filtr gruntowo-roślinny. Pierwsze zakłada dozowanie ścieków ponad powierzchnię gruntu z nasadzeniami roślin. Drugie rozwiązanie z podpowierzchniowym przepływem poziom ścieków znajduje się poniżej powierzchni gruntu [20]. Najczęściej wykorzystywanymi roślinami do budowy tego rodzaju złoża jest trzcina (*Phragmites*

australis), wiklina (*Salix viminalis*) czy też pałka wodna (*Typha sp.*) [21, 22, 23]. Akumulacja związków biogenych przez makrofity zastosowane w filtrze prowadzi do oczyszczenia ścieków. Jednak rośliny podlegają zmianom w zależności od pory roku, a więc zatrzymanie składników pokarmowych pozyskanych ze ścieków ulega zmianom. Wyraźnie widoczne jest zmniejszenie efektywności oczyszczania w okresie zimy, chociaż Heidrich i Witkowski (2010) wskazują na udział bakterii żyjących na korzeniach roślin [20]. Fakt spowolnienia procesów oczyszczania ścieków w okresach niskich temperatur można w pewien sposób zmniejszyć poprzez zaprojektowanie oczyszczalni o większej powierzchni [23].

Innym sposobem na wykorzystanie mikroorganizmów są złoża biologiczne. Dzięki zasiedleniu przez nie powierzchni materiału wypełniającego złożę w zbiorniku może dochodzić do biologicznego oczyszczania ścieków. Złoże utworzone z tłucznia, kamienia polnego, torfu czy też kształtek z tworzyw sztucznych zapewnia warunki do wytworzenia błony biologicznej. Spośród wielu typów złoża biologicznego najczęściej w instalacjach przydomowych stosuje się złoża zraszane, zanurzone oraz zalewane. Niezależnie od wybranego rozwiązania technologicznego użycie złoża biologicznego w oczyszczalni wiąże się z wybudowaniem osadnika gnilnego przed oraz wtórnego za zbiornikiem ze złożem. Jest on potrzebny do przechwytywania przerośniętej błony oderwanej od powierzchni złoża. Dodatkową niedogodnością dla potencjalnego użytkownika takiej oczyszczalni ścieków jest konieczność okresowego przepłukiwania złoża [24, 25].

Biologiczne oczyszczanie ścieków może zachodzić również z użyciem osadu czynnego. Rozwiązanie to znane jest z użycia w dużych

oczyszczalniach. Wspomniany osad czynny to nic innego jak nagromadzenie mikroorganizmów. W przeciwieństwie do złoża biologicznego nie są one jednak osadzone na konkretnej powierzchni, lecz zawieszone w objętości ścieków pod postacią kłaczków. Pierwsze uruchomienie takiej instalacji wymaga zastosowania biopreparatów w celu wytworzenia kłaczków. Niezbędny jest również stały dopływ tlenu oraz, podobnie jak przy złożu biologicznym, budowa wtórnego osadnika za komorą osadu czynnego. Pomimo wysokiej efektywności oczyszczania ścieków należy liczyć się z jej obniżeniem wraz ze spadkiem temperatury. Ponadto mikroorganizmy biorące udział w procesie oczyszczania ścieków wykazują dużą wrażliwość na nierównomierność w jakości i ilości dopływających ścieków oraz dopływie tlenu [24, 26].

Oprócz technologii oczyszczania nie mniej ważny jest sposób emisji oczyszczonych ścieków do środowiska. W zależności od warunków ścieki można odprowadzać do wód powierzchniowych lub do gruntu. Odprowadzanie ścieków oczyszczonych do wód wiąże się ze spełnieniem określonych wymogów prawnych (patrz rozdział 2, tabela 1). W przypadku, gdy nie ma możliwości odprowadzenia oczyszczonych ścieków do wód powierzchniowych można zastosować studnię chłonną. Możliwości jej wykorzystania mają jednak swoje ograniczenia. Warunkiem jest występowanie gruntów piaszczystych, odprowadzanie maksymalnie 1 m³/d ścieków oraz poziom wód gruntowych przynajmniej 1 m poniżej dna planowanej studni. Dzięki wypełnieniu dna studni warstwą złoża filtracyjnego następuje doczyszczanie ścieków przed ich wprowadzeniem do gruntu [11].

Istnieje wiele firm zajmujących się projektowaniem i budową przydomowych oczyszczalni ścieków. Coraz częściej w ofercie

handlowej pojawiają się oczyszczalnie hybrydowe łączące osad czynny ze złożami biologicznymi. Takie rozwiązania proponują między innymi firmy SOTRALENTZ Sp. z o.o. ze Skierniewic oraz EKO-SUM z Żarek.

Tabela 2. Porównanie dwóch instalacji hybrydowych przydomowych oczyszczalni ścieków dla obliczeniowej liczby mieszkańców do 6 osób

Firma/typ	SOTRALENTZ Sp. z o.o./0,9 osadnik + bioreaktor 3500	EKO-SUM/BIO- HERO midi
Liczba użytkowników	1 - 6	2 – 6
Przepustowość oczyszczalni [m ³ /d]	0,6 - 0,9	0,9
Wymiary zbiornika dl./wys./szer. [m/m/m]	2,80 / 2,22 / 1,19	1,55 / 1,41 / 1,55
Objętość systemu [m ³]	3,5	2
Objętość osadnika wstępnego [m ³]	2,15	1
Objętość części tlenowej [m ³]	1,35	0,3
Objętość osadnika wtórnego [m ³]	–	0,7
Średnica dopływu [mm]	110	110 / 160
Efektywność oczyszczania [%]	BZT ₅ : 95 ChZT: 96 Zawiesina ogólna: 96 Azot ogólny: 72	BZT ₅ : 98 ChZT: 94 Zawiesina ogólna: 95 Azot ogólny: 90

Źródło: [27, 28]

W tabeli 2 zestawiono dwa konkurencyjne rozwiązania hybrydowych przydomowych oczyszczalni ścieków przeznaczonych dla maksymalnie sześciu użytkowników. Pomimo zastosowania różnych objętości zbiorników producenci podają zbliżone efekty oczyszczania ścieków na poziomie około 95%. Rozwiązania różnią się stopniem usunięcia azotu. Firma SOTRALENTZ zrezygnowała w swoim projekcie

z osadnika wtórnego, przez co część ładunku azotu jaka mogłaby być tam zatrzymana odpływa z układu do odbiornika [27, 28, 29].

Skomplikowane układy technologiczne nie zawsze są dobrym rozwiązaniem, chociażby ze względu na potrzebę przeszkolenia użytkowników w zakresie zasady działania instalacji oraz podstawowych procesów w niej zachodzących. Przydomowa oczyszczalnia ścieków oparta na osadzie czynnym czy też złożu biologicznym wymaga od użytkownika przeprowadzania kontroli. W celu zapewnienia prawidłowego działania instalacji niezbędne jest codzienne sprawdzanie pracy sprężarki membranowej, dostarczającej potrzebnego dla życia mikroorganizmów tlenu. Co miesiąc należy z kolei sprawdzić „na oko” jakość oczyszczonych ścieków, a więc ich barwę, zapach i mętność. Prawidłowy przepływ ścieków zależy od stanu filtrów w urządzeniu, które również przynajmniej raz w miesiącu należy sprawdzić i w razie potrzeby oczyścić. W zależności od obciążenia ładunkiem zanieczyszczeń właściciel POŚ musi raz na rok czy dwa lata usunąć osady ściekowe za pośrednictwem firmy specjalizującej się w ich wywozie. Zalecenia odnośnie częstotliwości wykonywania podanych czynności mogą różnić się pomiędzy instalacjami poszczególnych firm. Często w ramach inwestycji firma zapewnia coroczne serwisowanie instalacji. Dzięki takiemu rozwiązaniu użytkownik ma pewność, że jakość oczyszczonych ścieków odpowiada normom krajowym.

Niestety zdarza się, że wymagane prace konserwatorskie instalacji nie są wykonywane, co przy braku przeprowadzania serwisu ze strony firmy może skutkować złym działaniem oczyszczalni i emisją do środowiska niedostatecznie oczyszczonych ścieków. Naganna jest praktyka wyłączania układów napowietrzających, mogąca doprowadzić

do zahamowania procesów biologicznych, będących podstawą oczyszczania ścieków z biogenów. Rozwiązaniami wymagającymi mniejszego zaangażowania użytkowników oczyszczalni są wcześniej omówione instalacje działające na zasadzie filtracji, poprzedzone osadnikiem gnilnym [27, 30].

3.3. Aspekty prawne

Zgodnie z art. 29 ust. 1 pkt 3 prawa budowlanego budowa przydomowej oczyszczalni ścieków o wydajności do 7,5 m³ na dobę nie wymaga pozwolenia na budowę. Niezbędne jest jednak sprawdzenie zgodności planowanej inwestycji z miejscowym planem zagospodarowania przestrzennego. Istnieje możliwość, że zgodnie z prawem wyznaczone miejsce nie dopuszcza budowy oczyszczalni ścieków. Taki zapis w miejscowym planie może wynikać z położenia terenu w strefie lub obszarze ochronnym wód. Mówi o tym rozdział 2 Prawa wodnego. Ze względu na ochronę zasobów wodnych w strefie ochrony bezpośredniej i pośredniej ścieki należy, bowiem odprowadzać poza granicę tej strefy. Przed rozpoczęciem budowy należy, zatem uzyskać wypis z miejscowego planu zagospodarowania przestrzennego. Prace dotyczące realizacji inwestycji poprzedzić należy zgłoszeniem do właściwego starostwa. Obowiązek ten wynika z art. 152 ust. 1 ustawy Prawo ochrony środowiska. Właściwie sporządzony wniosek powinien zawierać informacje o terminie rozpoczęcia, zakresie i metodyce wykonywania robót, rodzaju rozwiązania technologicznego przydomowej oczyszczalni ścieków popartych parametrami technicznymi i rysunkami, posiadaniu tytułu prawnego do nieruchomości przeznaczonej na cele budowlane, na której planowana jest inwestycja. W konkretnych

przypadkach wymagane jest dołączenie pozwolenia wodnoprawnego, chociażby ze względu na odprowadzanie ścieków oczyszczonych w ilości powyżej 5 m³/d lub poza grunt niebędący własnością posiadacza instalacji [5, 31, 32, 33].

Wyznaczenie odpowiedniego miejsca pod przydomową oczyszczalnię ścieków reguluje Rozporządzenie Ministra Infrastruktury z dnia 12 kwietnia 2002 r. w sprawie warunków, jakim powinny odpowiadać budynki i ich usytuowanie (Dz. U. z 2002 r. nr 75 poz. 690). Zgodnie z nim powinny być przestrzegane następujące odległości [34]:

- przewodu rozsączającego kanalizacji indywidualnej ścieków oczyszczonych biologicznie od studni – co najmniej **30 m** (dział II rozdział 6 §31 ust. 1 pkt 4);
- osadnika gnilnego od studni – **15 m** (rozdział 6 §31 ust. 1 pkt 3);
- studni od najbliższego przewodu rozsączającego kanalizacji lokalnej bez urządzeń biologicznego oczyszczania ścieków oraz do granicy pola filtracyjnego, – co najmniej **70 m** (rozdział 6 §31 ust. 1 pkt 5);
- urządzeń sanitarno-gospodarczych w zabudowie jednorodzinnej od granicy działki sąsiedniej, drogi lub ciągu pieszego – co najmniej **2 m** (rozdział 7 §36 ust. 2 pkt 2);
- krytych zbiorników bezodpływowych na nieczystości ciekłe oraz dołów ustępowych od granicy działek – co najmniej **2 m**, w tym także przy granicy działek, jeżeli sąsiadują z podobnymi urządzeniami na działce sąsiedniej, pod warunkiem zachowania odległości określonych w § 31 i § 36 (rozdział 5 § 31 i § 36);

- przepływowych, szczelnych osadników podziemnych, stanowiących część przydomowej oczyszczalni ścieków bytowo-gospodarczych, służących do ich wstępnego oczyszczenia – **w bezpośrednim sąsiedztwie budynków jednorodzinnych**, pod warunkiem wyprowadzenia ich odpowietrzenia przez instalację kanalizacyjną co najmniej **0,6 m** powyżej górnej krawędzi okien i drzwi zewnętrznych w tych budynkach (rozdział 7 § 37).

Ponadto najwyższy użytkowy poziom wodonośny powinien znajdować się co najmniej **1,5 m** pod dnem urządzeń do rozsączania (Dz. U. 2014 poz. 1800 §13 ust. 5 pkt 3). Zapis ten może być o tyle problematyczny dla potencjalnej osoby myślącej o wybudowaniu przydomowej oczyszczalni ścieków, że ustalenie poziomu wodonośnego jest kosztowne. Dodatkowo wartość ta zmienia się w cyklu rocznym, co utrudnia odpowiedni wybór lokalizacji [35].

4. Rola gminy w rozwoju systemów POŚ oraz źródła ich finansowania

Większa część populacji naszego kraju zamieszkuje tereny wiejskie. Ważny i niezbędny jest zatem udział gminy w rozwoju infrastruktury sanitarnej na terenach o rozproszonej zabudowie. Poza aspektami budowy indywidualnych systemów oczyszczania ścieków omówionymi w rozdziale 3 bardzo istotne są decyzje podejmowane już na szczeblu gminnym. To właśnie na poszczególne gminy spada odpowiedzialność za wyznaczenie aglomeracji. W praktyce za teren ten uznaje się obszar, dla którego wskaźnik koncentracji ludności wynosi około 120 mieszkańców przypadających na jeden kilometr wybudowanej sieci kanalizacyjnej. Mimo tak określonego kryterium zdarzały się

niedopatrzania odnośnie użytego wskaźnika, a mianowicie nie uwzględnianie zmian demograficznych na analizowanym terenie. Podczas zapadania decyzji o rozbudowie systemu kanalizacji zbiorczej liczba ludności mogła odpowiadać wymaganiom prawnym, ale niekoniecznie stan taki musi utrzymywać się w kolejnych latach eksploatacji tej sieci. Rodzić to może niekiedy poważne pogorszenie efektywności ekonomicznej inwestycji [36, 37].

Z punktu widzenia inwestora niezmiernie ważne są możliwości dofinansowania planowanej budowy. W przypadku przydomowych oczyszczalni ścieków można liczyć na środki pochodzące z Narodowego Funduszy Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej, Unii Europejskiej oraz lokalnych programów Gminnych i Powiatowych Funduszy Ochrony Gospodarki Wodnej.

W styczniu 2016 roku Narodowy Fundusz Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej przedstawił nową ofertę programową na lata 2015 – 2020 z wydatkowaniem środków do 2023 roku. Jednym z międzydziedzinowych programów „Wsparcie działań ochrony środowiska i gospodarki wodnej realizowanych przez WFOŚiGW” jest „Dofinansowanie przydomowych oczyszczalni ścieków, lokalnych oczyszczalni wraz z sieciami kanalizacyjnymi oraz podłączeń budynków do zbiorczego systemu kanalizacyjnego” [38]. Wyróżniono tu dwa rodzaje beneficjentów [38]:

- pośrednich – wojewódzkie fundusze ochrony środowiska i gospodarki wodnej;
- końcowych – jednostki samorządu terytorialnego i ich związki oraz osoby fizyczne.

W ramach dofinansowania budowy przydomowych oczyszczalni ścieków można liczyć na pożyczkę w wysokości do 50% kosztów kwalifikowanych, a także udostępnienie środków pochodzących z wojewódzkich funduszy w wysokości do 20% kosztów kwalifikowanych [38].

Innym źródłem dofinansowania mogą stać się środki finansowe Unii Europejskiej. Na podstawie przepisów Wspólnoty został opracowany Program Rozwoju Obszarów Wiejskich, obecnie na lata 2014-2020. Program ten opiera się między innymi na podstawie rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady nr 1305/2013 z dnia 17 grudnia 2013 roku w sprawie wsparcia rozwoju obszarów wiejskich przez Europejski Fundusz Rolny na rzecz Rozwoju Obszarów Wiejskich (EFRROW). UE wskazała sektor rolny jako szczególnie istotny dla zapewnienia zrównoważonego rozwoju obszarów wiejskich. Poprzednia edycja programu, na lata 2007-2013, wsparła budowę około 35,5 tys. oczyszczalni przydomowych. W nowej odsłonie Unia Europejska wskazuje jednak na dalsze potrzeby inwestowania w infrastrukturę komunalną, w szczególności w związku z wyraźnymi dysproporcjami w tym względzie między terenami miejskimi i wiejskimi [39, 40, 41]. Pomoc może być udzielana pod warunkiem [40]:

- realizacji w miejscowości położonej w gminie wiejskiej, miejsko-wiejskiej lub miejskiej, z wyłączeniem miejscowości liczących powyżej 5 tys. mieszkańców;
- realizacji w miejscowości nie wchodzącej w skład aglomeracji;
- zgodności inwestycji z planem rozwoju miejscowości i dokumentów planistycznych;

– realizacji na działce będącej własnością wnioskodawcy dofinansowania.

Środki pochodzące z EFRROW stanowią 63,63% całkowitych kosztów programu przeznaczonego do realizacji, które na lata 2014-2020 mają wynosić 13 513 295 000 euro [41].

Dopuszczenie do obrotu oczyszczalni ścieków o obliczeniowej liczbie mieszkańców do 50 opiera się obecnie na podstawie norm PN-EN 12566. Podejmując się budowy przydomowej oczyszczalni ścieków pozbawionej tego certyfikatu zgodności należy spodziewać się trudności przy rozliczaniu się z dofinansowania do inwestycji. Oznaczenie CE może okazać się niewystarczające. Zgodnie z ustawą o wyrobach budowlanych elementy wchodzące w skład oczyszczalni ścieków są wyrobami budowlanymi (Dz. U. 2004 nr 92 poz. 881). Unia Europejska finansując budowę indywidualnych systemów oczyszczania ścieków wymaga przestrzegania systemów oceny wyrobów budowlanych we wszystkich krajach Wspólnoty (37, 42, 43].

Gmina ma obowiązek ewidencjonować przydomowe oczyszczalnie ścieków na swoim obszarze. Najczęściej na takim biernym podejściu kończy się zainteresowanie urzędników w temacie indywidualnych systemów oczyszczania ścieków. Zdarzają się jednak i takie gminy, które szczególnie troszczą się o rozwiązanie problemów dotyczących sanitacji. Poprzez finansowanie budowy POŚ biorą czynny udział w przeciwdziałaniu zanieczyszczeniu środowiska. Gminnym programem dofinansowania mogą zostać objęte zarówno pojedyncze oczyszczalnie, jak i zbiorowe, obejmujące swoim zasięgiem kilka gospodarstw domowych. Wysokość kwot przeznaczanych

na projektowanie i budowę przydomowych oczyszczalni ścieków jest różna w zależności od możliwości finansowych gminy [44].

5. Podsumowanie

Na dzień dzisiejszy wiadomo już, że Polska nie zdołała w pełni wprowadzić w życie zapisów dotyczących gospodarki ściekowej wynikających z Traktatu Akcesyjnego, które zobowiązała się zrealizować do końca 2015 roku. Należałoby jednak skupić działania dotyczące sanitacji na terenach o zabudowie rozproszonej. Rozwinięcie infrastruktury komunalnej obszarów wiejskich wpływa korzystnie nie tylko na jakość życia mieszkańców tych terenów, ale również na możliwości inwestowania w te obszary. Aby tego dokonać niezbędne jest nieustanne doskonalenie zarówno rozwiązań technologicznych przydomowych oczyszczalni ścieków do zróżnicowanych warunków w obszarze kraju, jak i dostosowywanie przepisów prawnych. Szczególną troską objąć należy tereny leżące poza granicami aglomeracji. Zwykle to właśnie one mają utrudniony dostęp do sieci kanalizacyjnych, a więc należy tam wspierać systemy indywidualne oczyszczania ścieków [45].

Rozwój sanitacji wsi służy nie tylko użytkownikom sieci kanalizacyjnych i oczyszczalni ścieków, ale również ochronie środowiska. W prawie polskim istnieje wiele zapisów odnoszących się do norm jakości oczyszczonych ścieków, a także warunków ich odprowadzania do środowiska. Dość poważnym zastrzeżeniem w związku z ideą zrównoważonego rozwoju jest brak konieczności weryfikacji prawidłowości działania i nadzoru już istniejących systemów. Fakt ten w połączeniu z często skomplikowanymi działaniami

konserwatorskimi instalacji może przyczyniać się do odwrotnego skutku zastosowania POŚ, a więc zanieczyszczenia wód i gruntów [14, 15].

Trudności w rozbudowie systemów oczyszczania ścieków na terenach wiejskich mogą mieć różny charakter. Dla inwestora szczególnie ważne jest zajęcie przez instalację jak najmniejszej powierzchni działki oraz koszty związane z powstaniem projektu, budową i eksploatacją oczyszczalni. Dlatego też ważny jest rozwój możliwości dofinansowywania tychże przedsięwzięć, czy to ze środków krajowych, czy też Unii Europejskiej. Niestety chęć pozyskania dopłaty nie wystarczy. Osoba chcąca uzyskać dofinansowanie powinna zwrócić szczególną uwagę na certyfikaty, jakimi posługują się firmy produkujące i montujące oczyszczalnie ścieków. Ich brak może skutkować odrzuceniem wniosku o wsparcie finansowe inwestycji. Mówiąc o powierzchni potrzebnej pod budowę POŚ nie sposób nie wspomnieć o wielu aspektach prawnych regulujących lokalizację i parametry indywidualnego systemu oczyszczania ścieków. Niekiedy to właśnie przepisy decydują o rodzaju rozwiązania technologicznego, mogącym być zastosowanym w konkretnym przypadku.

Dość istotną obserwacją dotyczącą obszarów wiejskich jest nierównomierność i zróżnicowana, jakość ścieków tam powstających. Oprócz warunków gruntowo-wodnych jest to kluczowy aspekt wpływający na wybór technologii oczyszczalni [12].

6. Wnioski

1. Tereny wiejskie wymagają zindywidualizowanego podejścia do gospodarki ściekowej.

2. Warunki gruntowo-wodne oraz często rozproszona zabudowa mogą być czynnikami ograniczającymi rozwój sieci kanalizacyjnej na terenach wiejskich.
3. Wyboru indywidualnego systemu oczyszczania ścieków należy dokonywać po uwzględnieniu aspektów ekonomicznych, technologicznych oraz prawnych.
4. Niezbędne jest stałe doskonalenie rozwiązań technologicznych przydomowych oczyszczalni ścieków.
5. W przyszłości należałoby zatroszczyć się o system weryfikacji skuteczności oczyszczania ścieków w indywidualnych systemach oczyszczania ścieków.

Literatura:

1. Dyrektywa Rady z dnia 21 maja 1991 r. dotycząca oczyszczania ścieków komunalnych (91/271/EWG).
2. Ministerstwo Środowiska: „Krajowy Program Oczyszczania Ścieków Komunalnych”, Warszawa, grudzień 2003 r.
3. Report for the Review of the Fifth Environmental Action Programme: “Environment in the European Union 1995”.
4. Dyrektywa 2000/60/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23 października 2000 r. ustanawiająca ramy wspólnotowego działania w dziedzinie polityki wodnej (Dz. U. UE L z dnia 22 grudnia 2000 r.).
5. Ustawa z dnia 18 lipca 2001 r. Prawo wodne (Dz. U. 2001 nr 115 poz. 1229).
6. 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).
7. Adamczyk I., Różańska B., Sobczyk M.: *Infrastruktura komunalna w 2014 r. - Informacje i opracowania statystyczne*, GUS, Departament Handlu i Usług, Warszawa 2015.
 8. Błażejowski R.: *Kanalizacja wsi*, Polskie Zrzeszenie Inżynierów i Techników Sanitarnych, Oddział Wielkopolski, Poznań 2003.
 9. Heidrich Z., Stańko G.: *Przydomowe czy zbiorcze oczyszczalnie ścieków dla wiejskich jednostek osadniczych*, Forum Eksploatatora, nr 81, 2015, str. 52-54.
 10. Matz R.: *Zasady stosowania indywidualnych i grupowych oczyszczalni ścieków*, Gaz, Woda i Technika Sanitarna, nr 5, 2006, str. 28-31.
 11. Heidrich Z., Podedworna J., Kaletnik M., Stańko G.: *Sanitacja wsi*, Wydawnictwo Seidel-Przywecki, Warszawa 2008.
 12. Sadecka Z., Myszograj S.: *Oczyszczanie ścieków i przeróbka osadów ściekowych*, Oficyna Wydawnicza Uniwersytetu Zielonogórskiego, Zielona Góra 2008.
 13. Umiejewska K.: *Jaki grunt i działka, taka oczyszczalnia*, InstalReporter, nr 3, 2011, str. 22-27.
 14. Pawęska K., Malczewska B., Zyglińska B.: *Charakterystyka wód ze studni ze szczególnym uwzględnieniem związków azotu na przykładzie wsi Przeździeca*, Proceedings of EC Opole, 6 (1), 2012, str. 253-260.
 15. Raczuk J., Sarnowska K.: *Jakość wód studni wiejskich w wybranych gminach województwa lubelskiego*, Archiwum Ochrony Środowiska,

- Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN, vol. 28, no. 3, 2002, str. 63-75.
16. Józwiakowski K., Steszuk A., Pieńko A., Marzec M., Pytka A., Gizińska M., Sosnowska M., Ozonek J.: *Ocena wpływu przydomowych oczyszczalni ścieków z drenażem rozsączającym na jakość wód podziemnych w studniach kopanych i głębinowych*, Inżynieria Środowiska, vol. 39, 2014, str. 74-84.
 17. Osmulska-Mróż B.: *Lokalne systemy oczyszczania ścieków. Poradnik*, Wyd. Instytut Ochrony Środowiska, Warszawa 1995.
 18. Karolinczak B.: *Zastosowanie indywidualnych oczyszczalni ścieków w niekorzystnych warunkach gruntowo-wodnych*, Inżynieria Ekologiczna, vol. 40, 2014, str. 129-136.
 19. Obarska-Pempowiak H., Gajewska M., Wojciechowska E.: *Hydrofitowe oczyszczanie wód i ścieków*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2010.
 20. Heidrich Z., Witkowski A.: *Urządzenia do oczyszczania ścieków. Projektowanie, przykłady obliczeń*, Wydawnictwo Seidel-Przywecki, 2010.
 21. Heidrich Z.: *Przydomowe oczyszczalnie ścieków: poradnik*, COIB, Warszawa 1998.
 22. Price T., Probert D.: *Role of constructed wetlands in environmentally-sustainable developments*, Applied Energy Departament, Wielka Brytania, Uniwersytet Cranfield, Bedford 1997.
 23. Rosen P.: *Przydomowe oczyszczalnie ścieków*, COIB, Warszawa 2002.

24. Brzostowski N., Hawryłyszyn M., Karbowski D., Paniczko S.: *Przydomowe oczyszczalnie ścieków. Poradnik*, Podlaska Stacja Przyrodnicza NAREW, Białystok 2008.
25. Karczmarczyk A.: *Ocena wybranych technologii stosowanych w przydomowych systemach oczyszczania ścieków na podstawie słów kluczowych inżynierii ekologicznej*, Przegląd Naukowy – Inżynieria i Kształtowanie Środowiska, nr 61, 2013, str. 311-322.
26. Sowińska A., Makowska M.: *Wykorzystanie reaktora porcjowego (SBR) indywidualnym systemie oczyszczania ścieków*, Nauka Przyroda Technologie, tom 8, zeszyt 3, nr 29, 2014.
27. *Książka użytkownika przydomowej oczyszczalni ścieków SOTRALENTZ typu SL – BIO*, SOTRALENTZ POLSKA.
28. *Projekt budowlany powtarzalny biologicznej oczyszczalni ścieków: biologiczna przydomowa oczyszczalnia ścieków BIO – HERO midi*, EKO-SUM Żarki.
29. Klaczyński E.: *Oczyszczalnia ścieków – osadniki wtórne*, Wodociągi – Kanalizacja, nr 5(111), 2013, str. 72-74.
30. Jucherski A.: *Podstawy planowania i wyboru systemów sanitarnych*, [w:] *Przydomowe oczyszczalnie ścieków dla zrównoważonego rozwoju terenów wiejskich*, pod red. Lisieckiej A., Gliwice, Polski Klub Ekologiczny, Koło Miejskie w Gliwicach, Gliwice 2013, str. 18 - 28.
31. Ustawa z dnia 7 lipca 1994 r. Prawo budowlane (Dz. U. 1994 nr 89 poz. 414 z późn. zm.).
32. Janik M.: *Rola regulacji prawnych w ochronie zasobów wodnych*, [w:] *Przydomowe oczyszczalnie ścieków dla zrównoważonego rozwoju terenów wiejskich*, pod red. Lisieckiej A., Gliwice, Polski

- Klub Ekologiczny, Koło Miejskie w Gliwicach, Gliwice 2013, str. 11-17.
33. Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. Prawo ochrony środowiska (Dz. U. 2001 nr 62 poz. 627 z późn. zm.).
34. Rozporządzenie Ministra Infrastruktury z dnia 12 kwietnia 2002 r. w sprawie warunków, jakim powinny odpowiadać budynki i ich usytuowanie (Dz. U. nr 75 poz. 690).
35. Chełmicki W.: *The annual regime of shallow groundwater levels in Poland*, Ground Water. 31(3), 1993, str. 383-388.
36. Dąbrowski W.: *Rola gminy w procesie projektowania, budowy i eksploatacji przydomowych oczyszczalni ścieków*, [w:] *Przydomowe oczyszczalnie ścieków dla zrównoważonego rozwoju terenów wiejskich*, pod red. Lisieckiej A., Gliwice, Polski Klub Ekologiczny, Koło Miejskie w Gliwicach, Gliwice 2013, str. 42-48.
37. Goleń M., Warężak T.: *Podstawy prawne i finansowe budowy oczyszczalni przydomowych. Poradnik dla gmin oraz mieszkańców terenów nieurbanizowanych*, Oficyna Wydawnicza SGH w Warszawie, Warszawa 2012.
38. NFOŚiGW: *Przewodnik po programach priorytetowych NFOŚiGW 2015-2020*, 2016.
39. Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) nr 1305/2013 z dnia 17 grudnia 2013 roku w sprawie wsparcia rozwoju obszarów wiejskich przez Europejski Fundusz Rolny na rzecz Rozwoju Obszarów Wiejskich.
40. Ministerstwo Rolnictwa i Rozwoju Wsi: *Program Rozwoju Obszarów Wiejskich na lata 2014-2020*, 2014.

41. <http://www.minrol.gov.pl/Wsparcie-rolnictwa-i-rybolowstwa/PROW-2014-2020> [dostęp: 28.02.2016r.]
42. Ustawa z dnia 16 kwietnia 2004 r. o wyrobach budowlanych (Dz. U. 2004 nr 92 poz. 881 z późn. zm.).
43. www.oczyszczalnie.biz.pl, [dostęp: 11.02.2016 r.].
44. <http://www.fann.pl/dofinansowanie/> [dostęp: 25-02-2016 r.].
45. Sikorski M., Bauman-Kaszubska H.: *Podstawy projektowania zagrodowych oczyszczalni ścieków*, Woda-środowisko-obszary wiejskie, 2006 t.6 z. 1(16) str. 361-379.

dr inż. Dorota Dec¹⁾, mgr inż. Magdalena Joka, Izabela Pryzmont, Emilia Rząca,
Anna Rochalska, Agnieszka Misiewicz
Politechnika Białostocka, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska
Zakład Inżynierii Rolno-Spożywczej i Leśnej
ul. Wiejska 45A, 15-351 Białystok
¹⁾d.dec@pb.edu.pl

Ocena mikrobiologiczna osadów ściekowych z przeznaczeniem na nawóz organiczny

*Microbiological assessment of sewage sludge used
as an organic fertilizer*

Słowa kluczowe: *osady ściekowe, nawóz organiczny, mikrobiologia*

Keywords: *sewage sludge, organic fertilizer, microbiology*

Streszczenie: Osady ściekowe są siedliskiem wielu grup mikroorganizmów, mogących potencjalnie wpływać na ich dalsze wykorzystanie. W pracy przedstawiono możliwości zagospodarowania produktów ubocznych oczyszczania ścieków jako nawozu organicznego. Wysuszony osad ściekowy poddano ilościowej ocenie mikrobiologicznej na obecność mikroorganizmów tlenowych (psychrofilnych i mezofilnych). Analizę przeprowadzono metodą posiewu na podłożu stałym (agar wzbogacony) oraz metodą posiewu na podłożu płynnym (bulion wzbogacony). Badany materiał pochodzi z oczyszczalni ścieków należącej do Wodociągów Białostockich. Uzyskane wyniki badań cechują się dużym zróżnicowaniem pod względem ilościowym mikroorganizmów.

1. Wstęp

1.1. Technologia powstania osadów ściekowych

Osady ściekowe powstają podczas mechanicznego, biologicznego i chemicznego oczyszczania ścieków bytowych i przemysłowych. Skład osadów ściekowych jest bardzo skomplikowany, bogaty w mikro- i makroelementy, ale szlam może zawierać związki toksyczne i organizmy chorobotwórcze [1]. Zazwyczaj zawartość osadów nie przekracza 2% objętości przepływających ścieków.

Narastająca ilość oczyszczalni spowodowała, konieczność wykorzystania osadów ściekowych. Jedną z możliwości jest gospodarcze wykorzystanie w postaci nawozu organicznego.

W procesie oczyszczania ścieków powstają osady wstępne, osady wtórne i osady po chemicznym oczyszczaniu ścieków. Pierwszy z osadów zbiera się w komorach osadowych osadników wstępnych pod wpływem działania siły grawitacji lub siły bezwładności, która powoduje opadanie zawiesiny niezatrzymywanej w piaskownikach. Drugi osad powstaje w osadnikach wtórnych w wyniku biologicznego rozkładu związków organicznych, które nie zostały usunięte w osadniku wstępnym. W przepływowych układach z osadem czynnym osad wtórny ulega podziałowi na osad recyrkulowany oraz osad nadmierny. Pierwszy z nich jest cofany do reaktora biologicznego aby ustabilizować w nim stały poziom stężenia suchej masy. Drugi powstaje podczas przyrostu biomasy i jest usuwany, a następnie unieszkodliwiany i utylizowany [2]. Osady po chemicznym oczyszczaniu ścieków powstają w wyniku chemicznego strącania fosforu związkami żelaza lub glinu. Mogą one towarzyszyć osadom wstępnym po zastosowaniu chemicznego

oczyszczania ścieków lub osadom wtórnym gdy występuje symultaniczne lub wtórne strącanie chemiczne.

W ramach obowiązującego prawa zawartego m.in. w ustawie z dnia 27 kwietnia 2001 roku (Dz. U. z 2001, nr 62, poz. 628) o odpadach osady ściekowe traktowane są jako odpady. Oczyszczanie ścieków komunalnych polega na usuwaniu z nich związków organicznych, które łatwo ulegają procesom gnilnym. Osady z biologicznego procesu oczyszczania ścieków obfitują w substancję organiczną, azot, fosfor, wapń, magnez, siarkę oraz mikroelementy niezbędne do rozwoju roślin.

Gęstość cząstek stałych w osadach ściekowych wynosi od 1,05 do 1,5 kg/m³. Gęstość mieszaniny zależy od rodzaju cząstek stałych. Objętość osadu zależy od zawartej w nim masy substancji stałych.

Osady ściekowe wykazują dużą wartość glebotwórczą i nawozową. Przyrodnicze użytkowanie osadów ściekowych może polegać na zastosowaniu ich do [3]:

- nawożenia gleb i roślin,
- melioracyjnego użytkowania gleb,
- rekultywacji gruntów bezglebowych,
- biologicznego (roślinnego utrwalania powierzchni pylących i rozmywanych przez wody opadowe),
- produkcji kompostu i preparatów nawozowych.

Analizując cechy i własności osadów ściekowych należy zawsze mieć na uwadze ostateczne ich zagospodarowanie. Osady z większości polskich oczyszczalni ścieków można wykorzystać w rolnictwie, leśnictwie czy ogrodnictwie. Decydujące jednak są dwa czynniki: zawartość metali ciężkich w osadach i stan higieniczno-sanitarny osadów

[4]. Jednym z istotnych elementów zagrożenia sanitarnego jest niebezpieczeństwo zakażenia środowiska przez organizmy patogenne występujące w osadach. Ustabilizowane osady mają korzystny skład chemiczny i dobre własności glebotwórcze. Przez stabilizację osadów uzyskuje się: zmniejszenie ilości organizmów patogennych, zmniejszenie ilości substancji organicznych w osadach, proces odwadniania osadów zostaje usprawniony. W oczyszczalniach ścieków podstawowym procesem stabilizacji osadów jest fermentacja beztlenowa (metanowa). Wybór metody uzależniony jest od wielkości oczyszczalni (oczyszczalnie duże i średnie) oraz kosztów stabilizacji osadów ściekowych [5].

Osady ściekowe mogą być stosowane, jeżeli są ustabilizowane oraz przygotowane odpowiednio do celu i sposobu ich stosowania, w szczególności przez poddanie ich obróbce biologicznej, chemicznej, termicznej lub innemu procesowi, który obniża podatność komunalnego osadu ściekowego na zagniwanie i eliminuje zagrożenie dla środowiska lub zdrowia ludzi [3].

Grunty, na których mają być stosowane komunalne osady ściekowe powinny być przebadane pod względem [Dz.U.2010.137.]:

- odczynu pH,
- zawartości suchej masy - wyrażonej w procentach masy komunalnych osadów ściekowych,
- zawartości substancji organicznej - wyrażonej w procentach na 1 kg s.m,
- zawartości azotu ogólnego, w tym azotu amonowego - wyrażonego w procentach na 1 kg s.m,
- zawartości fosforu ogólnego - wyrażonego w procentach na 1 kg s.m,

- zawartości wapnia i magnezu - wyrażonych w procentach na 1 kg s.m.

Wyniki badań gruntów, wyniki badań osadów informację o zastosowanych dawkach właściciel gruntu zobowiązany jest przechowywać przez 5 lat. Zasady te określone są w art. 53 ust. 1 Ustawy z dnia 27 kwietnia 2001 r. o odpadach (tekst jednolity Dz.U.2010.185.1243 z późniejszymi zmianami) – art. 43 ust. 1 oraz w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 13 lipca 2010 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych (Dz.U.2010.137.)

W myśl Ustawy x zakazuje się stosowania komunalnych osadów ściekowych:

- w pasie gruntu o szerokości 50 m bezpośrednio przylegającego do brzegów jezior i cieków,
- na terenach zalewowych, czasowo podtopionych i bagiennych,
- na terenach czasowo zamrzniętych i pokrytych śniegiem,
- na gruntach rolnych o spadku przekraczającym 10 %,
- na terenach położonych w odległości mniejszej niż 100 m od ujęcia wody, domu mieszkalnego lub zakładu produkcji żywności,
- na gruntach, na których rosną rośliny sadownicze i warzywa, z wyjątkiem drzew owocowych,
- na gruntach przeznaczonych pod uprawę roślin jagodowych i warzyw, których części jadalne bezpośrednio stykają się z ziemią i są spożywane w stanie surowym w ciągu 18 miesięcy poprzedzających zbiory i w czasie zbiorów,
- na gruntach wykorzystywanych na pastwiska i łąki,
- na gruntach wykorzystywanych do upraw pod osłonami.

Dawka osadu ściekowego [Dz.U.2010.137.]:

- zależy od rodzaju gruntu,
- sposobu użytkowania gruntu,
- jakości komunalnego osadu ściekowego i gleby,
- zapotrzebowania roślin na fosfor i azot.

1.2. Mikroorganizmy w osadzie ściekowym

Analiza osadu może wskazywać na przyczyny nieprawidłowego funkcjonowania oczyszczalni ściekowych oraz tym samym pomóc w podjęciu decyzji o usunięciu nieprawidłowości. Osad czynny jest skupiskiem wielu zróżnicowanych organizmów o specyficznych wymaganiach pokarmowych. Osad czynny to kłaczkowata zawiesina składająca się głównie z 300 różnych szczepów bakterii heterotroficznych, żywiących się substancjami ściekowymi [6]. Głównym składnikiem są bakterie właściwe, a poza nimi w skład osadu wchodzi dodatkowo mikroorganizmy nitkowate, pierwotniaki i zwierzęta tkankowe [7]. Bakterie właściwe (*Eubacterie*) stanowią najliczniejszą grupę drobnoustrojów w osadzie. Przeważnie tworzą kolonie, które dosyć często składają się z tego samego gatunku. Mimo występowania ich w wielu formach zdarza się, że odróżnienie ich od siebie wydaje się niemożliwe. W takim przypadku należy określić metabolizm każdego gatunku bakterii np. zdolność do przemiany poszczególnych substancji. Obecność pierwotniaków w osadzie wynosi kilka procent. Wbrew pozorom jednak dostarczają one o nim najwięcej informacji. Bardzo często spotyka się pierwotniaki jakimi są korzenionózki (*Rhizopoda*), które zdolne są do ciągłej zmiany swych kształtów. Poruszają się ruchem pełzającym – pływającym, wysuwając i wciągając „nibynózki”. Najmniejsze z nich mają wielkość 0,02 mm, a największe 1 mm.

Co ciekawe korzenionózki z gatunku *Arcella* wytwarzają powłoki podobne do skorupki, które otaczają ich ciało [8]. Kluczową rolę większości wolno żyjących pierwotniaków jest rola konsumentów. Orzęski (*Ciliata*), wiciowce (*Flagellata*) i sysydłaczki (*Suctorina*) pojawiają się równie często [7]. *Ciliata* to grupa drobnoustrojów o najbardziej zróżnicowanych kształtach. Organizmy te są jednokomórkowymi, niemniej jednak o dosyć skomplikowanej „organizacji wewnętrznej”. Ciało ich pokryte jest wypustkami plazmy w formie rzęsek, przy pomocy, których chwytają pokarm i go zdobywają. Ich udział wskazuje na dobrą kondycję osadu. Wiciowce są to jednokomórkowce, przeważnie większe od bakterii wielkości 0,05 mm. Niektóre z nich zajmują miejsce między zwierzętami, a roślinami. Mogą przechodzić z autotroficznego (samożywne) sposobu odżywiania na heterotroficzny (cudzożywny) w zależności od warunków świetlnych. Ich nazwa pochodzi od wici, którymi się poruszają. Sysydłaczki natomiast określane także mianem wysysaczy, w trakcie ewolucji wykształciły sztywne ssawki (inaczej tentakule), zgrubiałe na zewnętrznych końcach ssawek – tzw. wiązki [8]. W zależności od warunków niektóre mikroorganizmy namnażają się, a inne zanikają [7].

1.2.1. W jaki sposób odżywiają się drobnoustroje?

Mikroorganizmy przyjmują pożywienie otworami gębowymi lub całą powierzchnią ciała w postaci zawiesiny koloidalnej bądź w postaci rozpuszczonej. Część osobników wyposażona jest w aparaty filtrujące, które umożliwiają pobranie pokarmu formy stałej. Wielkość pokarmu

dopasowywana jest do wielkości systemu trawienego danego osobnika [8].

1.2.2. Jak rozpoznać osad zły i doskonały?

Obecność dużej liczby wiciowców wskazuje na złą pracę oczyszczalni, która wynika ze zbyt dużego obciążenia ładunkiem zanieczyszczeń. W dobrym osadzie zagęszczenie owych organizmów nie przekracza liczby 50 tys. osobników/ml [9]. Osad dzieli się na typowy, zdyspergowany i spuchnięty. Osadem typowym będzie osad, w którym występują mikroorganizmy nitkowate w obrębie kłaczków, jest przejrzysty odpływ oraz silne kłaczkowanie. W osadzie zdyspergowanym kłaczkowanie będzie słabe, odpływ mętny i brak organizmów nitkowatych. Osad spuchnięty natomiast charakteryzuje się występowaniem bakterii nitkowatych w nadmiarze, kłaczkowanie jest silne, a odpływ klarowny [7]. Osad można nazwać mianem spuchniętego, gdy jego indeks wynosi 200-300. Proces sedymentacji właściwie wtedy nie zachodzi [8].

1.2.3. Co determinuje skład osadu?

Każda oczyszczalnia wytwarza własny, charakterystyczny dla siebie osad. Jego skład uwarunkowany jest składem jakościowym i ilościowym substratów dostarczanych do oczyszczalni, a także wiekiem osadu lub ilością substratów do niej dostarczanych. Kształtowanie osadu nazywa się dojrzewaniem. Aby osad pełnił swoją funkcję potrzeba kilku tygodni. Do tego okresu występują organizmy, które po pewnym czasie giną [10].

1.2.4. „Młody i stary osad” - co to takiego?

O niedostatecznej gotowości osadu świadczy występowanie korzenionówek oraz początek pojawiania się wiciowców (*Mastigophora*), jest to tzw. „młody osad”. Początkowo składa się on z bakterii i jednokomórkowych pierwotniaków. Po pewnym czasie bakterii nitkowatych i pierwotniaków osiadłych jest coraz więcej. Stopniowo wytwarza się równowaga między mikroorganizmami. „Stary osad” można rozpoznać po niewielkiej ilości nadmiernego osadu w porównaniu do osadu recyrkulowanego. W takich warunkach często gromadzą się bakterie Zoogloea u których nie występują wtedy rozgałęzienia drzewkowate. Bakterie te są wtedy bardzo małe i niewykształcone [8].

1.3. Suszenie osadów

Suszenia osadów dokonuje się w procesach termicznych. Proces ten zmniejsza masę osadów, pozwala wyeliminować organizmy chorobotwórcze oraz niepożądany zapach. Wysuszony osad odznacza się kulistym kształtem wielkości 3-4 mm, wysoką twardością, odpornością mechaniczną, dobrą klasą bakteriologiczną. Zależnie od użytej technologii osady poddane temu zabiegowi mogą przyjmować postać [5]:

- regularnych, twardych granulek o okrągłym kształcie o średnicy 2-6 mm, niemal bezzapachowych, nierozmywających się w wodzie,
- twardych, nieregularnie ciętych „makaroników” o średnicy 2-6 mm, niemal bezwonnych, nierozmywających się w wodzie,
- nieregularnych drobinek mniej twardych od poprzednich z dyspozycją do tworzenia pyłu podczas transportu lub przesypywania, prawie bezzapachowych.

Wysuszone osady zawierają 85-92 % s.m. Zawartość w nich pyłu wynosi mniej niż 100 μm poniżej 1%. Ciężar nasypowy waha się w granicach 650-750 kg/m^3 . Wartość kaloryczna zaczyna się od 11000 kJ/kg s.m dla osadu beztlenowo ustabilizowanego, wstępnie mieszanego wtórnego do 20000 kJ/kg s.m. dla osadu surowego wstępnie mieszanego i wtórnego. Skład osadu pozostaje taki sam, jak przed suszeniem. Zmiany zachodzą jedynie gdy temperatura osiągnie ponad 85°C. Wówczas następuje zwęglanie substancji organicznych. Suche osady posiadają pH około 6,5. W trakcie suszenia osady częściowo pasteryzują się, a podgrzane do 100-140°C ulegają nawet częściowej sterylizacji [5].

1.4. Wpływ temperatury na nalot

Na osad ogromny wpływ ma temperatura. Czym jest ona wyższa – tym mniej jakichkolwiek zakłóceń. W okresie jesienno-zimowym niskie temperatury prowadzą do masowego występowania bakterii nitkowatych. Posiadają one rozgałęzione nitki w miejscu pochwów. Rozwój tych bakterii jest bezpośrednią przyczyną pęcznienia i powstawania piany w osadzie czynnym. Identyfikacja *Sphaerotilus* i określenie gatunków dominujących jest podstawą do opracowania skutecznej metody zwalczania tych dwóch bardzo istotnych problemów [8].

1.5. Kłaczk w osadzie

Kłaczk powstają w wyniku łączenia się martwych cząstek organicznych i nieorganicznych z mikroorganizmami. Proces ten nazywa się bioflokulacją. Najważniejszymi organizmami w osadzie są bakterie, występujące w kłaczkach. W jednym litrze mogą występować nawet w ilości wielu miliardów. Drobnoustroje te mogą utleniać materię

organiczną i transformować substraty pokarmowe oraz produkować polisacharydy i inne polimery, wspomagające końcowy etap koagulacji (flokulację) biomasy mikroorganizmów. Powstawanie ich można ułatwić i stymulować. Dzieje się tak, gdy łączą się bakterie poprzez wytwarzany śluz przez bakterie drzewkowate (*Zoogloea*), gdy obecne są kationy, odpowiedzialne za łączenie się anionów komórek bakterii, a także, gdy istnieją związki polisacharydowe, które wydzielają niektóre bakterie. Bakterie drzewkowate są powodem nadmiernego pienienia się ścieków i kożucha. Są to istotnie ważne i trudne do usunięcia problemy. Nadmierny wzrost tych bakterii wywołuje zjawisko „puchnięcia osadu”.

Istnieją trzy struktury kłaczków. Najbardziej pożądaną jest struktura zwarta. Poza nią występują również struktury: luźna i z aglomeratami. Struktura świadczy o zdolnościach sedymentacyjnych osadu, natomiast trwałość ich wynika z obciążenia oczyszczalni. Słabe są następstwem niskiego obciążenia substratowego, a mocne średniego. Na wielkość kłaczków wpływają głównie: obciążenie i wiek osadu, czas zatrzymania ścieków w komorze napowietrzania, zawartość związków azotowych w ściekach, sposób oraz szybkość mieszania w komorze napowietrzania i liczebność, jak również aktywność organizmów, które żywią się bakteriami [11].

1.6. Koncepcja użycia zawiesiny kłaczkowej

Pomysł spożytkowania zawiesiny kłaczkowej powstał dzięki naturze, bowiem kłaczkki znajdują się w rzekach, jeziorach i oceanach i dzięki nim odbywa się samoistny proces oczyszczania wód. Maksymalną skuteczność i wydajność osadu można pozyskać dzięki doprowadzeniu odpowiedniej ilości tlenu i substratów. Zapewnić trzeba

również optymalną temperaturę i pH dla rozwoju bakterii. Osad powinien być stale mieszany w celu zapobiegnięcia w celu rozbudowywania powierzchni czynnej kłaczków. Gdy do reaktora biologicznego wędrują mechanicznie oczyszczone ścieki, mikroorganizmy występujące w kłaczkach pobierają substancje rozpuszczone i zawiesiny. Wchłonięcie mikrocząstek następuje od razu. W przypadku makrocząstek, które wcześniej wymagają rozkładu do związków o mniejszych cząstkach, potrzebne są enzymy, które znajdują się na powierzchni komórek drobnoustrojów lub dostarczanych środowisku. W efekcie biochemicznych procesów organizmy te użytkują pobrane substancje, są one ich źródłem energii i budulcem [12]. Gęstość osadu oraz jego właściwości sedymentacyjne oceniane są na podstawie Indeksu Objętościowego Osadu (SVI). Jest to objętość jednego grama suchej masy osadu po półgodzinnej sedymentacji w standardowych warunkach mierzona w cm^3 . Przyjmuje się, że wartości poniżej $100 \text{ cm}^3/\text{g}$ świadczą o dobrej kondycji osadu, natomiast wyższe wskazują na gorszą sedymentację [13].

1.7. Puchnięcie osadu

Puchnięcie osadu znaczy tylko tyle, że osad staje się rozpulchniony co ma negatywne działanie na sedymentację i strukturę. Taki osad znacznie wolniej opada na dno zbiornika. Bywa też, że kumuluje się na jego powierzchni. W rezultacie staje się niewystarczająco zagęszczony. Powstrzymuje to oddzielenie osadu od oczyszczonych już ścieków, co znacznie osłabia jakość odpływu. Może to skutkować również utrudnieniem funkcjonowania całej oczyszczalni poprzez zaburzenia procesu recyrkulacji osadu. Podłożem

nadmiernego rozwoju organizmów drzewkowatych jest zazwyczaj poważny niedobór jednego lub kilku z ważnych składników takich jak tlen czy węgiel organiczny. Innymi czynnikami sprzyjającymi puchnięciu jest zbyt niskie lub wysokie obciążenie oczyszczalni, niedobór pierwiastków takich jak azot czy fosfor, gnijące ścieki zawierające dużo siarki oraz niskie pH ścieku. Nieraz rozpulchnienie osadu jest wynikiem udziału zbyt dużej ilości substancji śluzowych wydzielanych przez bakterie zoogłalne. W większości przypadków to niekorzystne zjawisko jest spowodowane nadmiernym rozwojem organizmów nitkowatych. Puchnięcie osadu w praktyce zwalcza się przede wszystkim środkami chemicznymi, a w skrajnych przypadkach silnie utleniającym chlorem lub nadtlenkiem wodoru. Ma to za zadanie mające na celu zmniejszenie populacji organizmów nitkowatych. Czasami używa się substancji wytrącających np. sole glinu, które skupiają kłaczki w większe zespoły. Metody chemiczne mają jednak rząd niepożądanych skutków. Łagodzą tylko objawy puchnięcia na pewien czas. Ze względu na to, że problem ten pojawia się często i na dużą skalę wciąż prowadzi się badania w tej dziedzinie [13].

2. Wykorzystanie osadów ściekowych

W zależności od przygotowania i warunków osady będą zawsze stanowić odpad do składowania bądź do zużycia przyrodniczego. Osady ściekowe pochodzenia przemysłowego zwłaszcza przemysłu spożywczego i drzewnego są doskonałym substratem, który może służyć do rekultywacji terenów zdegradowanych dzięki wysokiej wilgotności, odpowiedniej zawartości materii organicznej, C, N, P, kwasów huminowych oraz bakterii, grzybów i promieniowców. Muszą jedynie

spełniać warunki określone w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z 2002 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych. Można też stosować je na terenach skażonych metalami [14]. Przypuszcza się, że osady wolno wykorzystać jako nawóz. Jednak by był on zdalny wcześniej należy go przygotować tzn. usunąć toksyczne związki, które mogłyby negatywnie wpłynąć na jakość uprawianych nim roślin. Dzięki temu możliwe jest ograniczenie produktu ubocznego, jakim są osady ze ścieków. Jest to alternatywa dla obornika, którego dawki nie wystarczają do uzyskania dobrze wykształconych plonów. Przyrodnicza utylizacja osadu ściekowego może być w szerokim zakresie realizowana w rolniczej gospodarce, a także w organizacji i utrzymaniu terenów zielonych w miastach i na obiektach rekreacyjnych [15].

2.1. Rekultywacja gruntów bezglebowych

Tereny zdewastowane wymagają koniecznie rekultywacji przez zapoczątkowanie procesów glebotwórczych w rekultywowanym podłożu, ale przede wszystkim odtworzenia roślin metodą doboru odpowiednich gatunków roślin użytkowych. Rekultywacja techniczna zdewastowanych terenów polega, między innymi, na zneutralizowaniu kwasowości podłoża poprzez wapnowanie i użyźnianie mineralne, a rekultywacja biologiczna poprzez nawożenie organiczne oraz wprowadzenie odpowiednio dobranych gatunków roślin pionierskich [16]. Roślinami szczególnie przydatnymi do rekultywacji biologicznej są kupkówka pospolita i lucerna siewna, wyniki Klimonta i in. [17] oraz Klimonta [18] pokazały, że w podłożu wapiennym porośniętym kostrzewą trzcinową, topinamburem oraz mieszanką traw z motylkowatymi wzbogaconym osadem ściekowym następuje zapoczątkowanie procesów

glebotwórczych. Aby wprowadzić życie biologiczne do martwego podłoża popiołów paleniskowych można również wykorzystać osady ścieków komunalnych. Z powodzeniem stosowano również popiół paleniskowy z elektrociepłowni, użyźniony osadami ścieków komunalnych, do pokrycia powierzchni składowisk odpadów bytowych, jako podłoże do rekultywacji biologicznej.

2.2. Przetwarzanie osadów ściekowych na nawozy organiczno-wapniowe

Nawozy organiczno- wapniowe służą do odkwaszenia gleb, poprawiają strukturę gleb, a także dostarczają roślinom niezbędnych składników odżywczych w ilościach porównywalnych z innymi nawozami organicznymi typu: obornik, gnojowica, kompost itp., jest całkowicie bezpieczny sanitarnie [19].

2.3. Produkcja kompostu

Do produkcji kompostu stosuje się osady, w których zawartość metali ciężkich nie przekracza wartości dopuszczalnych do nawożenia gleb uprawnych. Osady mogą być kompostowane bez udziału masy roślinnej lub w różnych proporcjach z masą roślinną. Udział części roślinnych w kompostowanej masie zmniejsza koncentrację metali ciężkich równoważy zawartość poszczególnych składników nawozowych, zwiększa próchniczo twórczą wartość kompostu. Kompost może być bezpośrednio używany do nawożenia i użyźniania gleby lub wykorzystywany, jako surowiec do produkcji ziemi kompostowej lub płynnych preparatów nawozowych [20].

2.4. Rolnicze wykorzystanie osadów

Osady z przeznaczeniem wykorzystania do nawożenia rolniczego powinny zostać odwodnione. Odwadnianiem nazywa się podział osadu na czysty i suchy placek, aby objętość została zmniejszona. Proces ten poprzedza się zagęszczaniem, by zmniejszyć koszty odwadniania, wykorzystywane są do tego: poletka osadowe, poletka mechaniczne, laguny, wirówki (prasujące, stożkowo-walcowe), filtry próżniowe, prasy (taśmowe, komorowe, membranowe, śrubowe, rotacyjne, filtracyjne).

Osady powinny zostać ustabilizowane tlenowo lub beztlenowo. Stabilizacja tlenowa napowietrza wyodrębniony osad, do momentu rozkładu i mineralizacji komórek będących w osadzie czynnym i zanieczyszczeń wywodzących się z osadu wstępnego. Stabilizacja beztlenowa najczęściej przeprowadzana jest w temp. 35°C w reaktorach zamkniętych, z odzyskiwaniem biogazu. Proces ten gwarantuje ustabilizowanie osadu, ale nie spełnia wymogu jego higienizacji, zawartość organizmów chorobotwórczych nie zostaje zmniejszona. Stabilizacja ta cechuje się niską wydajnością i zmusza do wykorzystania dużych reaktorów, które z czasem zmniejszają swoją objętość przez złą pracę piaskowców i brak gęstych krat. Beztlenowa stabilizacja w komorach, w których panuje temperatura otoczenia nie powinna być stosowana, gdyż jest prawie nie sprawna. Większość form zagospodarowania osadu wymaga jego ustabilizowania, jednak ustabilizowanie osadu nie jest zdefiniowane. Stosuje się opisowe mierniki stabilizacji, czyli zmniejszenie [26]:

- zapotrzebowania osadu na tlen,
- produkcji biogazu w trakcie fermentacji metanowej,

- wystąpienia azotu amonowego i azotanów podczas stabilizacji tlenowej,
- ilości lotnych kwasów tłuszczowych,
- procentu mikroorganizmów indykatorowych,
- ilości suchej masy organicznej (s.m.o),

Osady powinny mieć obniżoną ilość organizmów wywołujących choroby. Ścieki dostarczane do oczyszczalni ścieków zawierają wirusy, bakterie, grzyby i robaki pasożytnicze. Znajdują się one też w osadach wstępnych i wtórnych. Sporo mikroorganizmów pojawia się w osadach stabilizowanych tlenowo i beztlenowo. Poddawanie osadów obróbce likwidującej lub bardzo obniżającej ilość czynników chorobotwórczych jest konieczne [26]. Wysoki stopień higienizacji uzyskuje się długookresowo odwadniając na poletkach osadowych.

Do dezaktywacji osadów ściekowych wykorzystuje się: pasteryzację, wapnowanie, higienizację radiacją. Pasteryzacja dotyczy osadów zagęszczonych, proces ten przeprowadza się podgrzewając osad i utrzymując jego temperaturę na określonym poziomie przez pewien czas. Pasteryzację można zrealizować w różnych miejscach procesu technologicznego. Inną metodą higienizacji osadów jest wapnowanie, jego celem jest podwyższenie pH do takiej wartości, przy których następuje zubożenie enzymów i zmienia się budowa białek. Higienizacja radiacją to całkowite wyjałowienie osadów uzyskiwane zastosowaniem wiązek przyspieszonych elektronów oraz promieniowania. Metody te są kosztowne inwestycyjnie i eksploatacyjnie. Wiązki elektronów wykorzystywane są w wyjaławianiu osadów ciekłych, a promieniowanie w ciekłych, odwodnionych i suchych [27].

Osady powinny zawierać nie większą niż dopuszczalną zawartość metali ciężkich. Dopuszczalną zawartość metali ciężkich w komunalnych osadach ściekowych określa Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 6 lutego 2015 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych (Dz. U. z 2015 r. poz. 257).

Zawartość metali ciężkich w mg/kg suchej masy osadów nie może przekraczać dla konkretnych metali [21-25]:

- Kadm: 20,
- Miedź: 1000,
- Nikiel: 300,
- Ołów: 750,
- Cynk: 2500,
- Rtęć: 16,
- Chrom: 500.

3. Podsumowanie przeglądu literatury

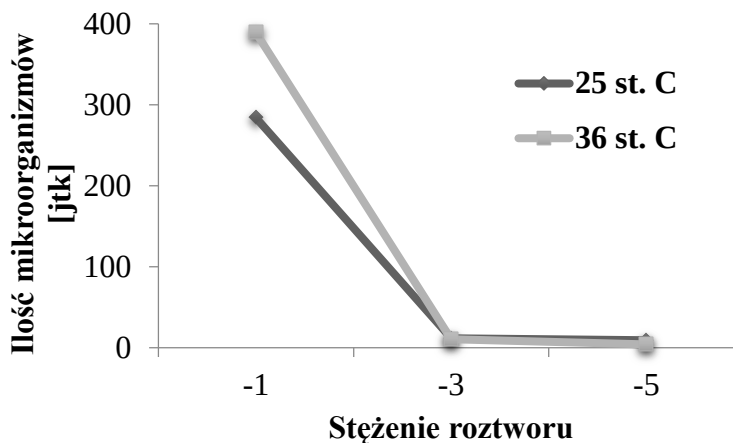
Używanie osadu czynnego niesie za sobą szereg korzyści. Przede wszystkim odpady bogate są w cenne dla roślin źródła składników pokarmowych. Osady skutecznie oddziałują na glebę oraz nadają jej tak pożądaną przez ludzi urodzajność. Dodatkowo dzięki wykorzystaniu ich jako nawóz, czy też użycie do rekultywacji (przywrócenie wartości użytkowych terenom zniszczonym przez działalność człowieka) ograniczone zostają odpady. Zaostrzenie przepisów składowania osadów stwarza potrzebę do ich utylizacji drogą termiczną.

4. Część badacza - materiały i metody

Próbki wysuszonego osadu ściekowego pochodzą z Wodociągów Białostockich. Oczyszczalnia Ścieków w Białymstoku jest oczyszczalnią mechaniczno-biologiczną, która stosuje metodę osadu czynnego w procesie oczyszczania ścieków, przeróbkę osadów ściekowych i wykorzystuje wytworzony biogaz. Białostocka oczyszczalnia oczyszcza około 100 000 m³ ścieków w ciągu doby i jest w stanie przerobić około 400÷700 m³ osadu po zagęszczeniu. W części mechanicznej ścieki wpływają komorą wlotową, przepływając przez halę krat, w której znajdują się dwie kraty mechaniczne haczykowate, gęste, o prześwitach 6 mm. Kratki są płukane w płuczce, a następnie przenoszone do przeznaczonego na nie kontenera. Po przepuszczeniu przez prasę śrubową są one co kilka dni wywożone na składowisko odpadów w Hryniewiczach. W kolejnym etapie ścieki trafiają do przepompowni głównej. Znajdujące się tam pompy tłoczą napływające ścieki najpierw do komory rozdziału, a następnie do dwóch dwukomorowych piaskowników. [26] Badania mikrobiologiczne obejmowały oznaczenie ogólnej liczby bakterii tlenowych. Oznaczenia przeprowadzono w trzech próbach metodą hodowli powierzchniowej na podłożu stałym (agar wzbogacony) oraz na podłożu płynnym bulionu wzbogaconego. Próby były inkubowane w temperaturze 25°C dla psychrofilnych bakterii i 36°C dla mezofilnych bakterii przez okres 48 godzin. Po tym czasie zliczono ilość mikroorganizmów tlenowych obecnych na podłożu stałym. Analizy próbek z podłoża płynnego, po 48 godzinach intubacji w 36°C, dokonano na spektrofotometrze UV-Vis mierząc absorbancję przy długości fali 450 nm. Otrzymane wyniki zostały uśrednione dla wszystkich wykonanych powtórzeń.

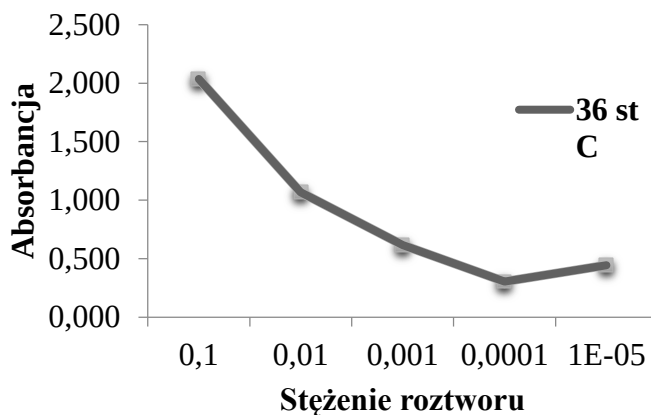
5. Wyniki badań

Poniżej przedstawione zostały wyniki przeprowadzonych badań mikrobiologicznych. Została wykonana charakterystyka ilościowa mikroorganizmów tlenowych mezofilnych i psychofilnych obecnych w wysuszonych osadach ściekowych (rysunek 1 i 2).



Rysunek 1. Ilość mikroorganizmów w osadach ściekowych (metoda na podłożu stałym)

Źródło: Opracowanie własne



Rysunek 2. Średnia wartość absorbancji roztworów osadów ściekowych w bulionie

Źródło: Opracowanie własne

6. Wnioski z badań

1. Ilość mikroorganizmów mezofilnych przewyższa ilość psychofilnych w osadach ściekowych. Może być to spowodowane procesami suszenia w wyższych temperaturach, które nie sprzyjają przetrwaniu ich bądź ich form przetrwalnikowych.
2. Wyniki uzyskane w doświadczeniu na podłożu stałym (agar wzbogacony) jak i płynnym (bulion wzbogacony) ukazują zbliżony trend spadkowy w ilości mikroorganizmów wraz ze zmianą stężenia. Wartości absorbancji są znacznie niższe niż w przypadku pofermentu, który jest również odpadem stosowanym do celów nawozowych.
3. Mimo specyfiki badanego materiału, jakim jest osad ściekowy, nie stwierdzono niepokojącej liczby mikroorganizmów po intubacji. Za przyczynę uważa się procesy obróbki termicznej, które przechodziły badane materiały odpadowe. Zatem ciąg technologiczny przygotowania osadów ściekowych w dużym stopniu eliminuje mikroorganizmy mogące mieć niekorzystne zmiany w uprawach rolniczych lub wodach gruntowych (skażenie).

Praca została wykonana w ramach działalności Koła Naukowego ROLKA

– *Rolnicze Koło Akademickie.*



Literatura:

1. Kosobucki P., Chmarzyński A., Buszewski B. 2000. *Sewage Sludge Composting*. Polish Journal of Environmental Studies Vol. 9, No. 4, str. 243-248.
2. Podedworna J., Umiejewska K., 2008. *Technologia osadów ściekowych*. Warszawa.
3. Siuta J., 1999. *Systemy uprawy i kompostowania roślin na składowisku odpadów posodowych w Janikowie z zastosowaniem osadów ściekowych*. Odpady i Rekultywacja Środowiska, Inżynieria Ekologiczna, nr 19, str. 38-58.
4. Kempa E., 1995. *Modelowy osad ściekowy – teoretyczne uwarunkowania a techniczna realność*. I Międzynarodowa Konferencja N-T „Problemy gospodarki osadowej w oczyszczalni ścieków”. Częstochowa.
5. Bień J.B., Wystalska K. 2011. *Osady ściekowe. Teoria i praktyka*. Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa
6. Traczewska T.M., 1997. *Biotyczne i abiotyczne uwarunkowania pęcznienia osadu czynnego*. Ochrona Środowiska, Wrocław, 2(65), str. 29-32.
7. Lenart A., Kowalska A. 2012. *Wykorzystanie osadu czynnego w oczyszczaniu ścieków*. Kosmos, Problemy Nauk Biologicznych, Kraków, t. 61, nr 4, str. 677-689.
8. Buck H. 1999. *Mikroorganizmy w osadzie czynnym*. Szczecin. Wydawnictwo Seidel-Przywecki.
9. Madoni P, 1994. *A sludge biotic index (SBI) for the evaluation of the biological performance of activated sludge plant based on the microfauna analysis*. Water Res, 28: str. 67–75.

10. Cichowicz M., 1995 *Organizmy osadu czynnego*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa .
11. Kocwa-Saluch R., Woźniakiewicz T., 2011. *Analiza mikroskopowa osadu czynnego i jego rola w kontroli procesu technologicznego oczyszczania ścieków*. Środowisko 6, str. 142–158.
12. Fijałowska E., Fyda J., Pajdak-Stós A., Wiąckowski K., 2010. *Osad czynny — biologia i analiza mikroskopowa*, Seidel i Przywecki, Piaseczno Instytut Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa w Puławach
13. Lemmer H., 2000. *Przyczyny powstawania i zwalczanie osadu spęczniełego*. Wydawnictwo Seidel-Przywecki.
14. Nowak M., Kacprzak M., Grobelak A., 2010. *Osady ściekowe jako substytut glebowy w procesach remediacji i rekultywacji terenów skażonych metalami ciężkimi*, Inżynieria i Ochrona Środowiska, 13, str. 121-131.
15. Stańczyk-Mazanek E. Bień J.B. 2001. *Sanitarne właściwości gleb nawożonych osadami ściekowymi* [w:] *Osady ściekowe problem aktualny* pod red. J.B. Bienia, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, s. 325–329.
16. Łącka-Pilasze A., Siuta J., 1991. *Ekologiczne skutki otworowej eksploatacji siarki w Kopalni Jeziórko*. Ochrona Środowiska 2, str. 15 – 25.
17. Klimont K., Góral S., Jońca M. 2002. *Rekultywacyjna efektywność osadów ściekowych na podłożu wapna poftotacyjnego*. Biuletyn IHAR. Nr 223/224, str. 415–425.
18. Klimont K. 2007. *Przydatność wybranych gatunków roślin miododajnych do rekultywacji osadników wapna poftotacyjnego*

- wzbogaconego osadami ścieków komunalnych. Biuletyn IHAR. Nr 244, str. 249–257.*
19. Flis-Bujak M., Turski R., Baran S. 1986. *Wpływ osadu ściekowego na przemiany związków próchnicznych w biellicowej glebie piaskowej. Roczniki Gleboznawcze, 2-3, str. 187-194.*
 20. Szymański K., Sidełko R., 2009. *Wpływ niektórych parametrów kompostowania osadów ściekowych na jakość kompostu. Gospodarka Odpadami Komunalnymi. T. 5.*
 21. Bień J.B., Wystalska K. 2009. *Przekształcanie osadów ściekowych w procesach termicznych. Warszawa Wydawnictwo Seidel-Przywecki*
 22. Karcz H., Kantorek M., Folga K., Butmankiewicz T., Kozakiewicz A., Maciejak D. 2007. *Osady ściekowe alternatywnym paliwem dla kotłów energetycznych. Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska. Vol. 6, str. 26-32.*
 23. Nowak M., Kacprzak M., Grobelak A. 2010. *Osady ściekowe jako substytut glebowy w procesach remediacji i rekultywacji terenów skażonych metalami ciężkimi. Inżynieria i Ochrona Środowiska, t. 13, nr 2, str. 121-131.*
 24. Szwedziak K., 2006. *Charakterystyka osadów ściekowych i rolnicze wykorzystanie. Inżynieria Rolnicza, Opole, T. 10, str. 297-306*
 25. Wójcik-Szwedzińska M., 2003. *Badania populacji bakterii nitkowatych w osadzie czynnym. Inżynieria i Ochrona Środowiska, t. 6, nr 1, str. 17-26.*
 26. Wiater J., Butarewicz A., 2014. *Sposoby wykorzystania osadów z Oczyszczalni Ścieków w Białymstoku. Inżynieria i Ochrona Środowiska, t. 17, nr 2, str. 281-291.*

27. Szymków J., Świtecka M., 2013. Granulacja zhigienizowanych osadów ściekowych. Inżynieria i Aparatura Chemiczna 52, 3, str. 262-263 .

mgr inż. Waldemar Studziński¹⁾, mgr inż. Milena Piętka
Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy w Bydgoszczy
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
Zakład Analityki Żywności i Ochrony Środowiska
Aleja Profesora Sylwestra Kaliskiego 7, 85-796 Bydgoszcz
¹⁾ Waldemar.Studzinski@utp.edu.pl

Badanie wpływu promieniowania UV na trwałość estru 2-etyloheksylowego kwasu 4-metoksycynamonowego w obecności alkoholi i amin

*Study on the effect of UV radiation on stability of 2-ethylhexyl
4-methoxycinnamate in presence of alcohols and amines*

Słowa kluczowe: *filtry UV, fotodegradacja, promieniowanie UV, OMC, aminy*

Keywords: *UV filters, photodegradation, UV radiation, OMC, amines*

Streszczenie: W niniejszej pracy przedstawiono podstawowe informacje na temat filtrów UV. Główną uwagę poświęcono estrowi 2-etyloheksylowemu kwasu 4-metoksycynamonowego (OMC), który jest jednym z najczęściej stosowanych związków promieniochronnych. Zaprezentowano właściwości fizykochemiczne omawianego związku oraz możliwość przenikania do środowiska. Fakt, iż pod wpływem promieniowania UV, czynników utleniających i chlorujących mogą powstawać produkty degradacji oraz to, że w wyniku uwalniania filtrów UV i ich metabolitów zaczęto obserwować toksyczne efekty w środowisku zainspirował autora do podjęcia działań polepszających stabilność OMC. Celem pracy było zbadanie oraz wykazanie wpływu promieniowania UV na stabilność estru 2-etyloheksylowego kwasu 4-metoksycynamonowego w obecności n-butyloaminy oraz alkoholi. Badania przeprowadzano wykorzystując średniociśnieniową lampę rtęciową, jako źródło promieniowania UV. Zmianę absorpcji naświetlanych prób w czasie prowadzano za pomocą spektrofotometru UV-VIS, a do analizy ilościowej i jakościowej badanego związku wykorzystano wysokosprawną chromatografię cieczową. W rezultacie autor

wykazał, iż OMC ulega stopniowej degradacji podczas naświetlania, co wykazuje podatność na promieniowanie UV. Wprowadzenie do układu alkoholi oraz amin powoduje spowolnienie degradacji związku promieniochronnego, czyli przyczynia się do zwiększenia stabilności cząsteczki.

1. Wstęp

Nadmierna ekspozycja promieniowania słonecznego na organizm ludzki może przyczyniać się do wielu szkodliwych działań tj.: oparzeń, zmian skórnych, uszkodzeń oczu, przyspieszenia procesu starzenia oraz nowotworów [1]. Za negatywne następstwa odpowiedzialne jest promieniowanie UV. Kłopotliwym i niepożądanym skutkiem można zapobiegać stosując kosmetyki zawierające w swoim składzie związki chemiczne pełniące rolę filtry UV [2].

Oszacowano, że w ostatnim dziesięcioleciu zużycie tych substancji wykazywało tendencję wzrostową i kształtowało się na poziomie rzędu setek ton. Szybki wzrost zużycia organicznych filtrów UV jest nowym problemem z zakresu ochrony środowiska [3]. Występowanie filtrów UV w środowisku zostało potwierdzone przez wiele źródeł literaturowych. Związki te zostały oznaczane m.in. w wodach basenowych, ściekach, osadach ściekowych, jeziorach, rzekach, wodach pitnych, a także rybach [4,5,6].

Filtry UV nie są objęte system monitoringu, dlatego też są określane, jako nowe zanieczyszczenia środowiska - „emerging contaminations”(ECs) lub „emerging pollutions”(EPs). Są to substancje syntetyczne lub naturalne, wobec których istnieje podejrzenie, że przedostając się do środowiska mogą wywoływać znane lub trudne do przewidzenia niekorzystne efekty dla środowiska, zdrowia ludzi i zwierząt. Nieznane są drogi ich przemian, jakim mogą ulegać pod

wpływem różnych czynników obecnych w środowisku i mogą być nowym źródłem kolejnych zanieczyszczeń, które mogą być bardziej toksyczne niż same filtry UV [7].

Dlatego istnieje konieczność opracowania stabilnych preparatów, które zapewniałyby większą trwałość wobec czynników degradujących oraz ograniczały powstanie produktów transformacji, co przyczyniłoby się do bezpieczeństwa zdrowia ludzi oraz zapobieganie zmian zachodzących w środowisku [8].

1.1. Filtry UV

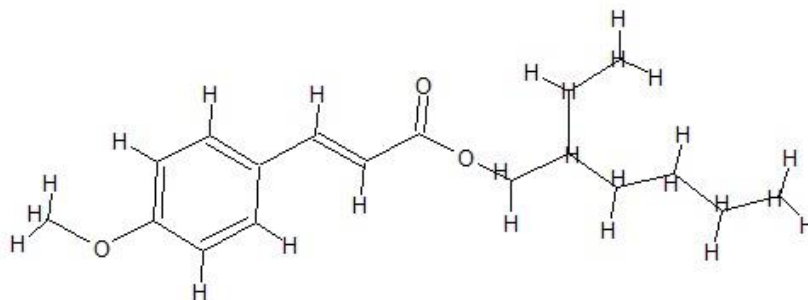
Filtry ultrafioletowe (UV) są to substancje, które absorbują promieniowanie UV o długości fali od poniżej 200 do 400 nm. Energia UV jest absorbowana a następnie emitowana w postaci promieniowania ciepłego. Filtry można podzielić na dwa rodzaje: organiczne i nieorganiczne, z czego 25 związków z 26 zatwierdzonych do stosowania w kosmetykach ma charakter organiczny. Budowa chemiczna tych związków składa się z pojedynczego pierścienia aromatycznego lub jego wielokrotności, często z przyłączonymi grupami hydrofobowymi, które udoskonalają ich właściwości promieniochronne. Do grupy filtrów UV zalicza się takie związki jak: pochodne kwasu cynamonowe, pochodne kwasu p-aminobenzoowego, grupa benzofenonów, benzotriazole, salicylany, pochodne kamfory, oktokrylany i inne [9]

Filtry UV zostały rozpowszechnione w używaniu ze względu na stosowanie potencjalnej ochrony przed wysoko energetycznym promieniowaniem UV, które powoduje uszkodzenie związków organicznych. Promieniowanie to może uszkodzić również związki syntetyczne podczas ekspozycji na światło słoneczne, jak np. farby,

tworzywa sztuczne (plastiki), włókna (tkaniny), co przeszkadza przy ich działaniu oraz skraca czas użyteczności. Dlatego też filtry UV stosowane są również jako dodatki do wyżej wymienionych wyrobów w celu poprawienia ich stabilności względem nadmiernej ekspozycji na promieniowanie UV [10].

1.2. Ester 2-etyloheksyloy kwasu 4-metoksycynamonowego (OMC)

Powszechnie stosowanym chemicznym filtrem UV rekomendowanym przez dermatologów i kosmetologów jest ester etyloheksyloy kwasu 4-metoksycynamonowego (OMC). OMC jest pochodną kwasu cynamonowego, która posiada grupę metoksyłową w pozycji para oraz jest estrem 2-etyloheksanolu [11,12]



Rysunek 1. Wzór strukturalny OMC

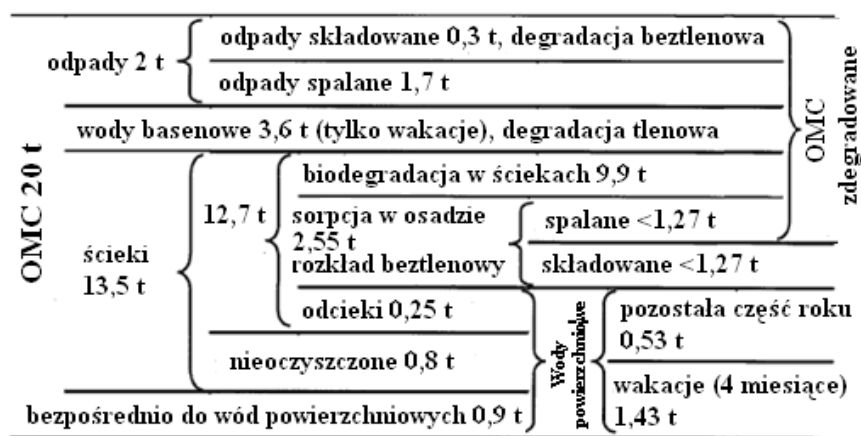
Źródło: Opracowanie własne

OMC w preparatach promieniochronnych stosowany jest w konfiguracji trans [13]. Związek ten przejawia wysoki stopień aktywności oraz wysoki współczynnik pochłaniałości. Klasyfikowany jest jako wybiórczy filtr, ze względu na wąskie spektrum działania długości fali, przypadające na obszar promieni UV- B, absorbując zakres

280- 320 nm. Mimo to aktywnie i skutecznie pochłania najwyższy pod względem toksyczności i patogenności obszar 308 nm. [14].

1.3. Przenikanie filtrów UV do środowiska na przykładzie OMC

Badania przeprowadzone przez naukowców ze Szwajcarii udowodniły duże zapotrzebowanie konsumpcyjne na ten związek, ale również możliwość przedostawania się filtra w dużej ilości do środowiska. Na podstawie właściwości fizykochemicznych można stwierdzić, iż że jest to związek łatwo ulegający bioakumulacji, co może prowadzić do kumulacji OMC w organizmach wodnych i występowaniu w łańcuchu pokarmowym człowieka [15]. Fent i jej współpracownicy potwierdzają tę tezę, gdyż stwierdzili występowanie OMC w tkankach ryb pochodzących z rzek [16]



Rysunek 2. Drogi przenikania OMC do środowiska

Źródło: Schwarzenbach R., Huber U.: Optimalizacja skuteczności ochrony przeciwsłonecznej, Ochrona przeciwsłoneczna, Vol. 5, 2002, 18-20.

Powyższy rysunek przedstawia główne drogi przedostawania się OMC z produktów kosmetycznych do środowiska oraz szacunkowe ilości przenikania związku do środowiska w Szwajcarii. Całkowite zużycie

roczne OMC w tym kraju wynosi 20 ton, szacuje się, że 2 tony (10% całkowitego zużycia) to odpady, które powstają w gospodarstwach domowych. Należą do nich przeterminowane produkty przeciwsłoneczne oraz pozostałości w wyrzucanych opakowaniach po środkach ochrony osobistej. W Szwajcarii 85% odpadów komunalnych jest poddawanych spalaniu natomiast tylko 15% trafia na składowiska odpadów. Pozostała część OMC, czyli 90% (18 ton), jest wykorzystywana podczas aplikacji na skórę w okresie letnim, mniej więcej w ciągu 4 miesięcy. Kąpiele wodne oraz aktywność letnia sprawiają, że aplikujemy kremy przeciwsłoneczne na całe ciało. Podczas gdy w pozostałej części roku ograniczamy się tylko do twarzy, szyi, rąk czy też ramion, zmniejszając w ten sposób ilość nakładanych produktów [15]

Szacuje się, że podczas lata społeczeństwo Szwajcarii w większości pływa w basenach publicznych i prywatnych (około czterech piątych), a mniejszym stopniu w wodach powierzchniowych takich jak jeziora czy rzeki (jedna piąta mieszkańców). Wszyscy natomiast podczas tej aktywności wodnej wykorzystują omawiany filtr UV, który przedostaje się bezpośrednio lub pośrednio do wody. Obliczono, że jedna czwarta całego rocznego zużycia OMC, czyli około 4,5 tony, zostanie w zamkniętych basenach lub wodach powierzchniowych. W tych pierwszych następuje jego usuwanie poprzez abiotyczne zdegradowanie za pomocą wysoce aktywnych związków chloru lub ozonu oraz przez dodatkowe bezpośrednie nasłonecznienie. Pozostałe trzy czwarte z całości czyli około 13,5 tony trafi do kanalizacji, ponieważ związek ten zostanie zmyty ze skóry, czy też wyprany z ręczników i odzieży mającej wcześniej kontakt ze środkami ochrony osobistej. Dodatkowo szacuje się, że połowa tej liczby trafi do ścieków

komunalnych podczas czterech miesięcy letniego sezonu, a druga część w przeciągu pozostałych ośmiu miesięcy. W Szwajcarii 94% ścieków pochodzących z gospodarstw domowych trafia do oczyszczalni ścieków pozostałe natomiast dla uproszczenia uważa się za nieoczyszczone, ponieważ znajdują się szambach, na których temat nie prowadzi się żadnej dokumentacji. Za pomocą gotowego testu biodegradacji przygotowanego przez firmę Roche, oszacowano stopień degradacji EHMC w oczyszczalni ścieków i wynosi 78%. Podczas gdy 91% z pozostałych 22% niezdegradowanego związku zostanie zaadsorbowane w osadzie komunalnym, a tylko 9% OMC trafi do wód powierzchniowych. Zbędna ilość osadu czynnego w Szwajcarii zostaje pozostawiona przez kilka tygodni w warunkach beztlenowych, gdzie następuje jego trawienie. Po tym czasie połowa z niego jest spalona, a pozostała część trafia na grunty rolne lub jest składowana [15].

1.4. Produkty uboczne OMC pod wpływem różnych czynników

OMC pod wpływem promieniowania UV ulega izomeryzacji z -trans w -cis, co przyczynia się do utraty skuteczności kosmetyków zawierających OMC w trakcie użytkowania. Analizowana przemiana związku ukazuje, że nowopowstały izomer cis- OMC ma identyczny zakres absorpcji, lecz dwukrotnie niższy współczynnik pochłaniania, powodujący mniejsze czynności ochronne aniżeli trans OMC [17]. Modyfikacja oraz fotolityczny rozpad OMC spowodowany jest powstawaniem wolnych rodników [18]. Wykazano, że proces izomeryzacji OMC przebiega w różnym tempie i zależy od składu procentowego całościowej mieszaniny środka światłochronnego

i poszczególnych komponentów chemicznych niż faktycznej mocy napromieniowania ultrafioletem [19].

Również moje badania wykazały, iż OMC pod wpływem czynników utleniających i chlorujących w obecności promieniowania UV może ulegać przekształceniom (Rys. 3.). W reakcji utleniania OMC za pomocą H_2O_2 / UV zidentyfikowano takie produkty degradacji jak: p-metoksy kwas cynamonowy (p-MCA), kwas cynamonowy (CA), alkohol etyloheksylowy (EHA), p-metoksy aldehyd benzoowy (p-MBA). Natomiast wprowadzenie do układu H_2O_2 /UV dodatkowo HCl przyczynia się do utworzenia związków chloroorganicznych. W produktach reakcji stwierdzono obecność następujących związków: 3-chloro-p-metoksy aldehyd benzoowy (3-Ch-p-MBA); 3,5-dichloro-p-metoksy aldehyd benzoowy (3,5-dCh-p-MBA); 2-chloro-p-metoksyfenol(2-Ch-p-MP); 2,5-dichloro-p-metoksyfenol (2,5-dCh-p-MP); 3-chloro-p-metoksy kwas cynamonowy (3-Ch-p-MCA); 3,5-dichloro-p-metoksy kwas cynamonowy (3,5-dCh-p-MCA) oraz 3-chloro-p-hydroksy kwas cynamonowy (3-Ch-p-HCA); 3,5-dichloro-p-hydroksy kwas cynamonowy (3, 5-dCh-p-HCA) [20].

Źródło: Gackowska A., Przybyłek M, Studziński W., Gaca J.: *Experimental and theoretical studies on the photodegradation of 2-ethylhexyl 4-methoxycinnamate in the presence of reactive oxygen and chlorine species*, Central European Journal of Chemistry 12 (5), 2014, 612-623.

Informacje na temat przemian filtrów UV i ich produktów ubocznych są istotne, gdyż w danych literaturowych można przeczytać, iż w wyniku przenikania filtrów UV do środowiska obserwuje się wzrost poziomu estrogeniczności i endogeniczności w środowisku wodnym, co powoduje toksyczne efekty wśród zwierząt. Nie ma z to danych na temat toksyczności produktów rozkładu a istnieje prawdopodobieństwo, że w wyniku degradacji filtrów mogą powstawać bardziej toksyczne substancje, aniżeli filtry UV. Stąd bardzo ważnym zagadnieniem jest identyfikacja i kontrola filtrów UV i ich metabolitów, a także tworzenie nowych stabilnych preparatów promieniochronnych [21].

1.5. Dodatki stabilizujące stosowane w preparatach promieniochronnych

Kluczowym parametrem oceny skuteczności działania preparatów promieniochronnych jest zachowanie ich w świetle słonecznym. Skuteczność działania preparatów wyraża się na podstawie wskaźnika ochrony przeciwsłonecznej (SPF). Maksymalny dopuszczalny spadek współczynnika ochrony może plasować się na poziomie 30%. Produkty zawierające filtry UV, które tracą właściwości blokowania promieniowania UV stwarzają ryzyko dla użytkownika, gdyż następuje obniżenie ochrony [22].

Wieloletnie eksperymenty wykazują możliwości poprawienia fotostabilności cynamonianów. OMC w środkach przeciwpromiennych stosowany jest często z innymi filtrami np. benzofenonem- 3 [23] oraz z pochodnymi kamfory [24].

Dla zwiększenia trwałości do związków światłochłonnych dodawane są również naturalne substancje stabilizujące, które charakteryzuje się właściwościami antyoksydacyjnymi. Typowymi stabilizatorami są witaminy: A, C oraz E (α -tokoferol) zwana potocznie witaminą młodości. Zastosowanie tokoferoli wykazuje niwelowanie fotouszkodzeń skórnych, zwiększając zdolność wiązania wody i nawilżania ciała [25]. Rekomendowanym stabilizatorem są także karotenoidy, kurkuma, sylimaryna, kwertyceyna, ekstrakty z liści zielonej i czarnej herbaty, aloesu, orzecha włoskiego oraz oleje roślinne. Według badań substancje te potrafią zwiększać trwałość chemicznych filtrów UV, w tym OMC nawet o 30%. Kolejnym dodatkiem, który poprawia trwałość filtrów oraz hamuje przedostawanie się syntetycznych związków UV w głąb skóry są cyklodekstryny [26]. Odporność związków

promieniochronnych uzależniona jest nie tylko od typu skomponowanych w mieszaninie filtrów, ale również od pozostałych substancji aktywnych: związków chlorowcopochodnych, sorbinianów i innych [27]. Badania japońskich naukowców wykazały szybki rozkład OMC podczas reakcji chlorowania, co świadczy o oddziaływaniu związków chloru na naświetlany filtr OMC [28].

Warto nadmienić, iż filtry UV wykazują niższą efektywność działania przy wysokich stężeniach dodawanych do roztworu komponentów, gdyż następuje spadek maksymalnego punktu absorpcji związku. Stężenie dodatku jest odwrotnie proporcjonalne do zdolności resorpcyjnych substancji..

Stąd nie lada wyzwaniem w dziedzinie analityki są innowacyjne preparaty promieniochronne zawierające filtry UV oraz substancje stabilizujące w optymalnych proporcjach, które będą odporne na działanie promieniowania przy utrzymaniu maksymalnego stopnia pochłaniania promieniowania UV przez cały okres ekspozycji świetlnej [18].

W związku z powyższym, celem niniejszej pracy jest analiza i wykazanie wpływu promieniowania UV na trwałość estru 2-etyloheksylowego kwasu 4-metoksycynamonowego (OMC) w obecności wybranych alkoholi i amin.

2. Metodyka badań

Do badań użyto chemicznego filtru UV o nazwie ester 2-etyloheksylowy kwasu 4-metoksycynamonowego (OMC) 98%, CAS 5466 -77-3, pochodzący z firmy New Jersey, USA; I-800- ACROS-01.

- Roztwory z dodatkiem alkoholi

Odważono 0,0201 g filtru OMC o stężeniu $7 \cdot 10^{-5}$ mol/L, który następnie rozpuszczono w 1 ml wybranego alkoholu (metanol, etanol, izopropanol). Zawartość fiołki przeniesiono ilościowo do 1 L kolby dopełniając heksanem do kreski. Skład roztworów z dodatkiem alkoholi zestawiony został poniżej

Tabela 1. Skład roztworów badawczych zawierających alkohole

Filtr	mol·L ⁻¹	Alkohol	Ilość [ml]	Heksan
OMC	$0,7 \cdot 10^{-4}$	Metanol	1	do 1 L
		Etanol	1	
		Izopropanol	1	

Źródło: Opracowanie własne

– Roztwory z dodatkiem amin

Przygotowano roztwór OMC w heksanie o stężeniu $0,7 \cdot 10^{-4}$ mola/l, uprzednio rozpuszczając filtr w 1 ml wybranego alkoholu. Do tak przygotowanego roztworu dodawano n-butyloaminę w proporcjach molowych podanych w tabeli 2.

Tabela 2. Proporcje molowe roztworów OMC/ n-butyloainina

Proporcja molowa	OMC		n-butyloainina		Heksan
	mol·L ⁻¹	g	mol·L ⁻¹	ml	
-	$0,7 \cdot 10^{-4}$	0,0201	-	-	do 1 L
01:02			$1,4 \cdot 10^{-4}$	$13,8 \cdot 10^{-3}$	
01:05			$3,5 \cdot 10^{-4}$	$34,6 \cdot 10^{-3}$	

Źródło: Opracowanie własne

Roztwory wprowadzono do reaktora UV firmy Heraeus wyposażonego w średniociśnieniową lampę rtęciową TQ o mocy 150W

i poddano działaniu promieniowania UV. Próbki do analizy spektrofotometrycznej pobierano w zmiennych odstępach czasowych. Fotostabilność roztworów badawczych analizowano poprzez wprowadzenie roztworów do reaktora UV i poddano działaniu promieniowania UV. Zmiany w maksimum absorpcji OMC oznaczano przy użyciu spektrofotometru UV-VIS firmy JENWAY model 7315.

W przypadku badania wpływu aminy na trwałość OMC prowadzono jednocześnie analizę chromatograficzną dla porównania obydwu metod. W tym celu po zbadaniu absorbancji pobrano 1 cm³ naświetlonego roztworu i przeprowadzono ekstrakcję ciecz- ciecz dodając 1 cm³ acetonitrylu (ACN). Następnie dokonano nastrzyku warstwy ACN na kolumnę chromatograficzną dla określenia ubytku związku macierzystego. Parametry analizy HPLC przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Parametry pracy chromatografu cieczowego HPLC

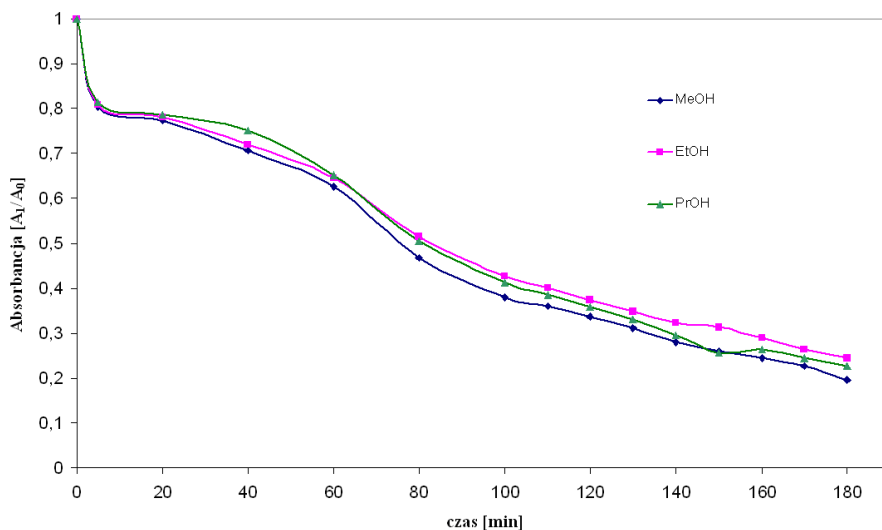
Nazwa aparatu	HPLC Shimadzu
Rodzaj stosowanej kolumny	HPLC Luna 5u C18(2) 100A
Wymiary kolumny	250 × 4.60 mm
Temperatura pieca	40°C
Długość fali	312 nm
Rodzaj detektora	UV-VIS
Wielkość nastrzyku	25µl
Faza ruchoma (MeOH/ACN/H ₂ O ₂)	60:30:10
Strumień objętości fazy ruchomej	1 ml/min

Źródło: Opracowanie własne

3. Wyniki badań i dyskusja

Wpływ promieniowania UV na układ filtr OMC/ alkohol/ heksan

Pierwszym etapem badań było zbadanie wpływu alkoholi o różnej rzędowości. Sprawdzone oddziaływanie metanolu (alkohol 0 rzędowy), etanolu (alkohol I rzędowy) oraz izopropanolu (alkohol II rzędowy) na trwałość filtru OMC w obecności promieniowania UV. Badania prowadzono w heksanie. Spowodowane to było tym, iż heksan jest aprotycznym rozpuszczalnikiem czyli niezdolnym do przyłączania lub oddawania jonu wodorowego, co zapewniło idealne warunki prowadzenia procesu.



Rysunek 4. Zmiana zależności A_1/A_0 w funkcji czasu dla układu OMC/alkohol pod wpływem promieniowania UV

Źródło: Opracowanie własne

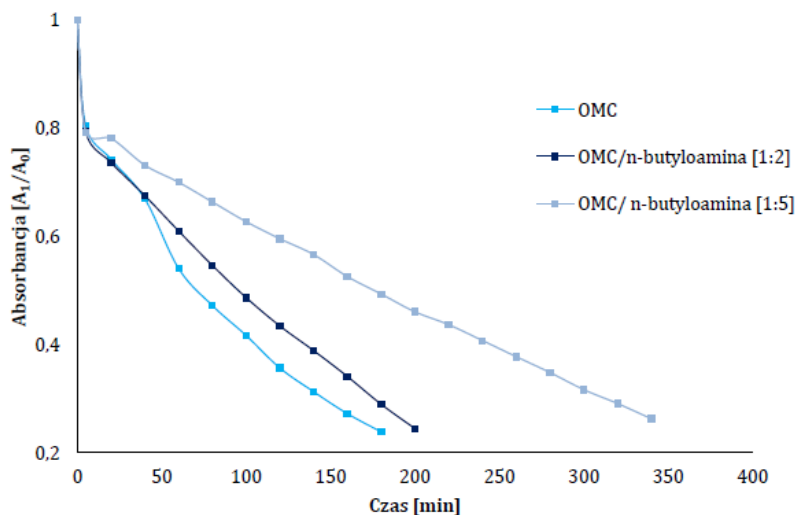
Rysunek 4 prezentuje zestawione zależności absorbancji od czasu dla wszystkich badanych układów zawierających alkohol. Degradacja filtru zachodzi stopniowo, wykazując liniową zależność spadkową.

Przeprowadzone analizy świadczą, że różnica rzędowości alkoholi nie ma wpływu na degradację OMC, gdyż obserwuje się zbliżoną szybkość rozkładu OMC w badanych układach. Dlatego też w następnym etapie badań, OMC rozpuszczano w metanolu.

Wpływ promieniowania UV na trwałość układu filtr OMC/ n-butyloamina/heksan

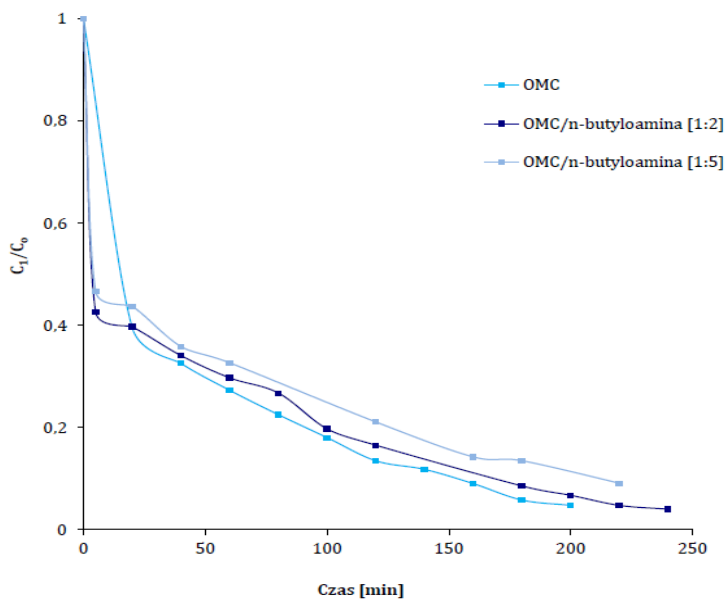
W celu zwiększenia rozpuszczalności OMC w heksanie, filtr rozpuszczano w 1ml metanolu. Badanie wpływu dodatku n-butyloaminy na stabilność OMC pod wpływem promieniowania prowadzono za pomocą metody spektrofotometrycznej oraz chromatograficznej, celem sprawdzenia poprawności i porównania stosowanych metod badawczych.

Po 3 godzinach napromieniowania mieszaniny filtru bez aminy Absorbancja OMC zmniejsza się o ok. 75% w stosunku do wartości początkowej. Po tym samym czasie w obydwu układach z n-butyloaminą reakcja fotodegradacji przebiega wolniej. Dodatek 2-krotnego nadmiaru n-butyloaminy spowodował ubytek OMC o 65%, natomiast wprowadzenie 5-krotnego nadmiaru aminy przyczyniło się do obniżenie Absorbancji o 47%. Wyższa koncentracja aminy przyczynia się do zwiększenia stabilności filtru oraz do opóźnienia rozkładu OMC, który ulega fotodegradacji po ok. 300 min naświetlania. Zaobserwowano również przesunięcie maksimum absorpcji w kierunku fal dłuższych-efekt batochromowy. Na Rysunku 5. wykazano zależność pomiędzy Absorbancją mieszaniny OMC/ amina.



Rysunek 5. Zmiana zależności A_1/A_0 w funkcji czasu dla układu OMC/n-butyloamina pod wpływem promieniowania UV

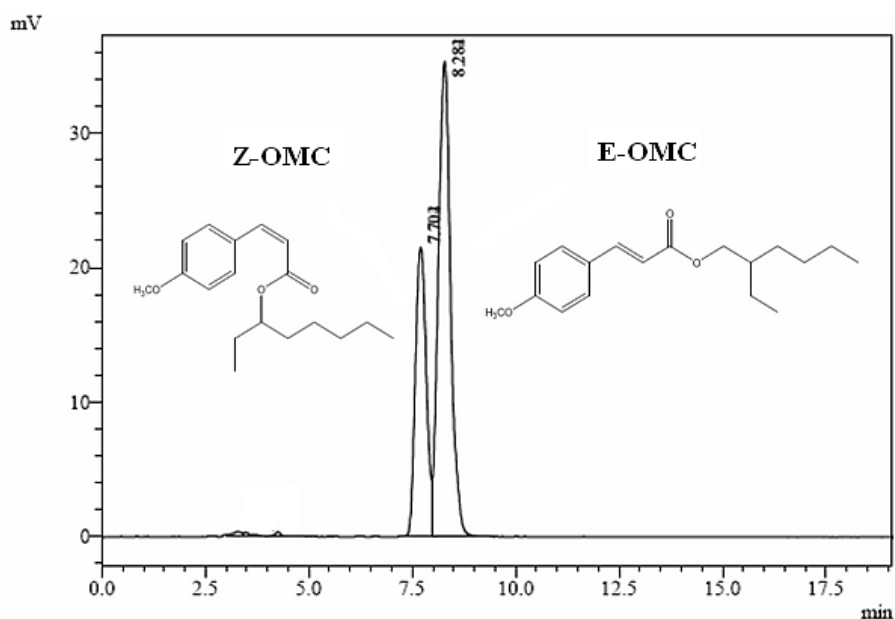
Źródło: Opracowanie własne



Rysunek 6. Względne stężenie E-OMC w czasie pod wpływem n-butyloaminy w obecności promieniowania UV

Źródło: Opracowanie własne

W celu sprawdzenia otrzymanych wyników z analizy spektrofotometrycznej wykonano analizę chromatograficzną. Na rysunku 6 przedstawiono zmianę stężenia izomeru trans- OMC po wpływie n- butyloaminy w funkcji czasu. Początkowo następuje spadek stężenia izomeru E- OMC. Po 5 min zaobserwowano zmniejszenie stężenia trans- OMC o 58% przy dwukrotnym nadmiarze aminy i 52%-owy spadek przy układzie OMC/n-butyloamina [1:5]. Z upływem czasu ekspozycji promieniowania UV stężenie badanych mieszanin spada liniowo i obserwuje się podobną tendencję jak przy analizie spektrofotometrycznej. W przypadku wszystkich układów zachodzi izomeryzacja, którą można zauważyć po ok.. 5 min napromieniowania (Rys. 7)



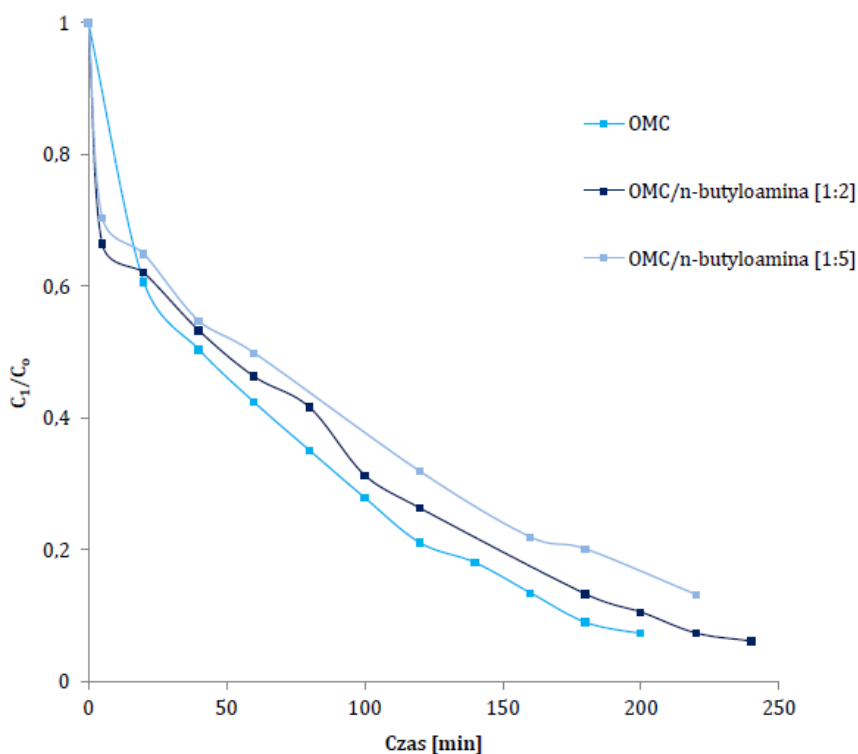
Rysunek 7. Chromatogram roztworu OMC po 5 min. naświetlaniem

Źródło: Opracowanie własne

Zgodnie z chromatogramem wykazano przemianę początkowej struktury filtru. Nastąpiła izomeryzacja związku, z przekształceniem

E - OMC (tr-8,268) do nowopowstałego związku Z-OMC, o czasie retencji wynoszącym 7,803 min.

Podczas naświetlania układów z dodatkiem amin wykazano również zmianę sumarycznego stężenia izomerów E- OMC i Z- OMC w funkcji czasu (Rys. 8.) .

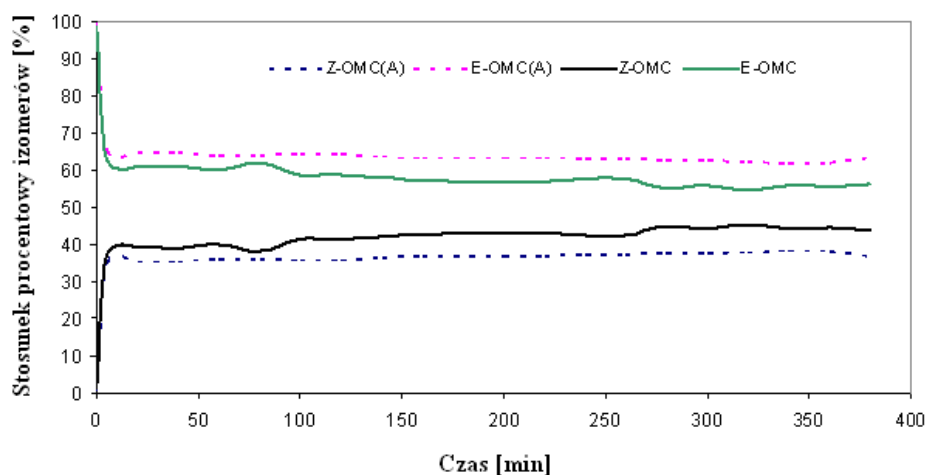


Rysunek 8. Zmiana stężenia izomerów w czasie pod wpływem n-butyloaminy w obecności promieniowania UV

Źródło: Opracowanie własne

Stężenie izomerów powstałych w trakcie analizy jest zależne od czasu działania promieniowania UV. Z analizy chromatograficznej wynika, że spadek trans- OMC (E-OMC) związany jest ze wzrostem cis- OMC (Z-OMC) pod wpływem ekspozycji UV. Wprowadzenie

n-butyloaminy do mieszaniny OMC spowodowało zmniejszenie stopnia izomeryzacji trans OMC (Rys. 9). Powyższe informację sprawiają, iż można stwierdzić, że OMC w obecności aminy jest bardziej stabilnym związkiem, co powoduje, że spełnia funkcję ochronne przed promieniowaniem UV przez dłuższy czas. Dodatkowo wolniejsza degradacja E-OMC po wprowadzeniu do układu n-butyloaminy oraz mniejszy udział produktu ubocznego Z-OMC jest korzystną cechą biorąc pod uwagę fakt, że metabolity mogą być bardziej toksyczne niż substrat.



Rysunek 9. Zmiana stosunku E-OMC do Z-OMC bez i w obecności n-butyloaminy (A)

Źródło: Opracowanie własne

4. Wnioski

1. Ester 2-etyloheksyloвого kwasu 4-metoksycynamonowego ulega stopniowej degradacji podczas naświetlania związku, wykazując podatność na promieniowanie UV.
2. Pod wpływem promieniowania UV powstaje izomer związku promieniochronnego Z-OMC.

3. Stężenie oraz rodzaj komponentu wpływa na trwałość badanego filtra UV.
4. OMC poddany działaniu promieniowania UV w obecności Dodatek n-butyloaminy do układu reakcyjnego powoduje wolniejszy rozkład E-OMC oraz wolniejszy przyrost Z-OMC co sprawia, że filtr spełnia przez dłuższy czas swoje właściwości ochronne i jest bardziej bezpieczny dla zdrowia ludzi oraz środowiska

Literatura:

1. Meijer J., Loden M.: *Stability analysis of three UV- filters using HPLC*. J. Liq. Chromatogr., 18, 1995, , 1821- 1832.
2. Malinka W.: *Zarys chemii kosmetycznej*. Volumed, Wrocław 1999, str. 4- 19.
3. Wawrzyńczak A., Nowak I.: *Spektrofotometryczna ocena właściwości promieniochronnych produktów kosmetycznych zawierających filtry UV*, Chemik, 65/7, 2001, str. 655-660.
4. Sakkas V.A., Giokas D.L., Lambropoulou D.A., Albanis T.A.: *Aqueous photolysis of the sunscreen agent octyl-dimethyl-p-aminobenzoic acid. Formation of disinfection byproducts in chlorinated swimming pool water*, Journal of Chromatography A, 1016, 2003, str. 211-222.
5. Giokas D.L, Sakkas V.A., Albanis T.A.: *Determination of residues of UV filters in natural waters by soild-phase extraction coupled to liquid chromatography-photodiode array detection and gas chromatography-mass spectrometry*, Journal of Chromatography A, 1026, 2004, str. 289-293.

6. Diaz-Cruz S.M., Gago-Ferrero P., Llorca M., Barcelo D.,: *Analysis of UV filters in tap water and other clean waters in Spain*, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 402, 2012, str. 2325-2333.
7. Rodil R., Quintana J. B., Concha-Grana E., Lopez-Mahi P., Muniategui-Lorenzo S., Prada-Rodriguez D.,: *Emerging pollutants in sewage, surface and drinking water in Galicia (NW Spain)*, Chemosphere, 86, 2012, str. 1040-1049.
8. <http://toxics.usgs.gov/regional/emc/>, [dostęp 29.02.2016r.]
9. Vanloon G., Jaffy S.: *Chemia środowiska*, Wydawnictwo Naukowo Techniczne, Warszawa 2007, str. 48-50.
10. Damiani E., Rosati L., Castagna R., Carloni P., Greci L.,: *Changes in ultraviolet absorbance and hence in protective efficacy against lipid peroxidation of organic sunscreens after UVA irradiation*, Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 82, 2006, str. 204-213.
11. Pattanaargson S., Limphong.: *Stability of octylmethoxycinnamate and identification of its photo-degradation product*, International Journal of Cosmetic Science, , 23, 2001, 153- 160.
12. Scheuer E., Warshaw E.: *Sunscreen allergy: A review of epidemiology, clinical characteristics, and responsible allergens*, Dermatitis, 17, 2006, str. 3- 11.
13. Santos A. J., Miranda M. S., Esteves Da Silva J.C.: *The degradation products of UV filters in aqueous and chlorinated aqueous solutions*, Water Research, 46(10), 2012, str. 3167-3171.
14. Martini M.- C.: *Kosmetologia i farmakologia skóry*, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa 2008, str. 174- 181.

15. Schwarzenbach R., Huber U.: *Optymalizacja skuteczności ochrony przeciwsłonecznej*, Ochrona przeciwsłoneczna, Vol. 5, 2002, str. 18-20.
16. Fent K., Kunzac P.Y., Gomezd E.: *UV Filters in the Aquatic Environment Induce Hormonal Effects and Affect Fertility and Reproduction in Fish*, Chimia, Vol. 62, 2008, str. 368-370.
17. Pattanaargon S., Munhapol T., Hirunsupachot P., Luangthongaram P.: *Photoisomerization of octyl methoxycinnamate*, J.Photochem. Photobiol, 161, 2004, str. 269- 274.
18. Damiani E., Astolfi P., Greci L.: *Synthesis of a nitroxide antioxidant and method of use in cosmetic and dermatological compositions*.United States Patent nr US 7833540 B2, USA 2010.
19. Kimura K., Katoh T.: *Photoallergic contact dermatitis from the sunscreen ethylhexyl-p-methoxycinnamate (Parsol MCX)*.Contact Dermatitis, 31, 1995, str. 304-305.
20. Gackowska A., Przybyłek M., Studziński W., Gaca J.: *Experimental and theoretical studies on the photodegradation of 2-ethylhexyl 4-methoxycinnamate in the presence of reactive oxygen and chlorine species*, Central European Journal of Chemistry 12 (5), 2014, str. 612-623.
21. Kunz P.Y., Fent K.: *Estrogenic activity of UV filter mixtures*, Elsevier *Toxicology and Applied Pharmacology*, , Vol. 217, 2006, str. 86-87.
22. Bonda C.A.: *The photostability of organic sunscreens actives: a review*, in: N. A. Shaath (Ed.), *Sunscreens: Regulation and Commercial Development*, 3rd Ed., Taylor & Francis, Boca Raton, 2005, str. 321- 349.

23. Chisvert A., Salvador A., Pascual- Marti M. C.: *Simultaneous determination of oxybenzone and 2-ethylhexyl 4- methoxycinnamate in sunscreen formulations by flow injection- isodifferential derivative ultraviolet spectrometry. Analytica Chimica Acta*, , 428, 2001, str. 183-190.
24. Finke E., red. wyd. pol. MALINKA W.: *Kosmetyka. Przewodnik po substancjach czynnych i pomocniczych*. MedPharm Polska, Wrocław 2011, str. 78-83.
25. Mayer P., Pittermann W., Wallat S.: *The effects of vitamin E on the skin*. Cosmet Toiletries, 108, 1993, str. 99-109.
26. Anselmi C., Centini M., Moggiore M.: *Non-covalent inclusion of ferulic acid with alpha- cyclodextrin improves photo-stability and delivery: NMR and modeling studies*. J. Pharm. Biomed. Anal., 46, 2008, str. 645-652.
27. Gaspar L.R, CamposS P.: *Photostability and efficacy studies of topical formulations containing UV- filters combination and vitamins A, C and E*. International Journal of Pharmaceutics, 343, 2007, str. 181-189.
28. Nakajima M., Kawakami T., Niina T.: *Aquatic Fate of Sunscreen Agents Octyl-4-methoxycinnamate and Octyl-4-dimethylaminobenzoate in Model Swimming Pools and the Mutagenic Assays of Their Chlorination Byproducts*. JOURNAL OF HEALTH SCIENCE, , 55, 2009, str. 363-372.

Paulina Widz¹⁾, Ewa Ciebień¹⁾, Adam Widz¹⁾, Remigiusz Soćko¹⁾, Szczepan Jakubaszek¹⁾, Piotr Stanek²⁾

¹⁾Koło Naukowe Biologów i Hodowców Zwierząt

Sekcja Ekologicznej Produkcji Żywności

Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie

ul. Akademicka 13, Lublin

²⁾Pracownia Ekologicznej Produkcji Żywności Pochodzenia Zwierzęcego

Katedra Hodowli i Ochrony Zasobów Genetycznych Bydła

Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie, Wydział Biologii i Hodowli Zwierząt

¹⁾widz.paulina@gmail.com

Oddziaływanie produkcji zwierzęcej na środowisko

Effect of animal production on the environment

Słowa kluczowe: produkcja zwierzęca, środowisko, zanieczyszczenia

Keywords: livestock production, environment, pollution

Streszczenie: Rolnictwo jest dziedziną gospodarki, gdzie intensyfikacja produkcji zwierzęcej powoduje znaczącą ingerencję w środowisko naturalne. Intensywny chów i hodowla zwierząt obciąża środowisko nadmierną ilością odchodów, co głównie jest spowodowane ich niewłaściwym składowaniem, zagospodarowaniem czy też utylizowaniem. Prowadzi to do skażenia wielu elementów środowiska, tj. powietrza, gleby oraz wód, zarówno gruntowych, powierzchniowych, jak i opadowych. Nieprawidłowe wykorzystanie organicznych odpadów z produkcji zwierzęcej prowadzi m.in. do przesylenia gleby fosforanami, eutrofizacji wód, zakwaszenia amoniakiem czy wymywania azotu do wód gruntowych. Istotne znaczenie dla ochrony środowiska ma sposób magazynowania odchodów zwierzęcych w postaci ciekłej -gnojówki i gnojowicy oraz obornika. Powodem zanieczyszczenia wód gruntowych azotanami oraz nadmierną ilością fosforanów są niewłaściwie zlokalizowane magazyny nawozów naturalnych, np. przyzmy kompostowe. Źródłem zanieczyszczeń gruntów, jak i wód podziemnych są również niewłaściwie wykonane czy też uszkodzone zbiorniki na gnojówkę i gnojowicę. Warto podkreślić, że największym zagrożeniem dla środowiska naturalnego z produkcji rolniczej jest wymywanie azotanów do wód

gruntowych, bezpośrednio negatywnie wpływające, na jakość wody pitnej. Intensywny chów zwierząt regulowany jest krajowymi, unijnymi i międzynarodowymi aktami prawnymi oraz dokumentami referencyjnymi, np. Ustawą o nawozach i nawożeniu, Dyrektywą Azotanową, Ustawą Prawo ochrony środowiska i Ustawą Prawo wodne. Podsumowując, intensywna produkcja zwierzęca stanowi zagrożenie dla wszystkich elementów środowiska naturalnego.

1. Wstęp

Intensywna produkcja rolnicza, a zwłaszcza intensywna hodowla zwierząt, to jedno z największych źródeł zanieczyszczeń środowiska przyrodniczego pochodzącego z sektora rolniczego. Nawóz organiczny, który pochodzi z produkcji zwierzęcej znacznie obciąża środowisko naturalne licznymi substancjami takimi jak: azot, potas czy też fosfor. Niejednokrotnie dochodzi jednak do jego niewłaściwego przechowywania czy też zagospodarowania co jest częstą przyczyną uwalniania do atmosfery szkodliwych gazów (m.in. amoniaku, metanu) oraz uciążliwych odorów co może być przyczyną skażenia powietrza, wody i gleby. Emisja tych substancji (N,P,K) może nieść za sobą negatywne oddziaływanie na środowisko, zdrowie ludzi i zwierząt [1].

W badaniach ekspertów (Jame Newbold, Eun Joong Kim i Nigel Scollan) stwierdzono że światowe zapotrzebowanie na żywność wzrośnie nawet o 70% do roku 2050 w wyniku wzrostu liczebności ludzi. Jeżeli skupimy się na produkcji zwierzęcej, a dokładniej na produkcji mleka oraz mięsa to przewiduje się ponad dwukrotny wzrost zapotrzebowania i zużycia tych surowców. Znacznie zwiększająca się intensywna produkcja zwierzęca niesie ze sobą niestety znaczne koszty związane z ochroną środowiska zarówno na poziomie lokalnym jak i globalnym. W sferze lokalnej wpływ ten jest związany głównie z intensywnością działań, które przyczyniają się do zanieczyszczenia powietrza, gruntów

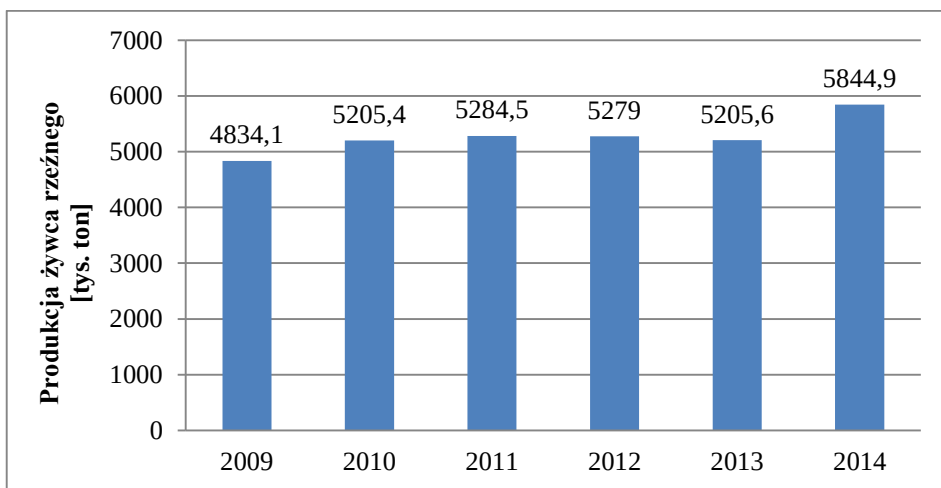
lub wód. W sferze globalnej natomiast jest związany głównie z systemem emisji gazów cieplarnianych (GHG) [1].

2. Skala intensywnej produkcji zwierzęcej (w świecie, Polsce)

Chów i hodowla zwierząt jest gałęzią rolnictwa, prowadzoną głównie w celu pozyskiwania białka i tłuszczu zwierzęcego oraz licznych surowców takich jak mleko, jaja czy mięso. W chowie bydła rozróżnia się dwa kierunki użytkowania: mleczny, który głównie opiera się na systemie produkcji intensywnej oraz mięsny, gdzie w większości produkcja oparta jest na systemie ekstensywnym, polegającym na wykorzystaniu naturalnych zbiorowisk trawiastych. Głównym kierunkiem chowu trzody chlewnej w Polsce jak i na całym świecie jest uzyskania mięsa. Chów drobiu przeznaczony jest w dużej mierze na pozyskanie jaj oraz mięsa. W gospodarstwach o intensywnym systemie produkcji bazą żywieniową są głównie pasze przemysłowe treściwe (śruty zbożowe, śruty poekstrakcyjne itp.), które nie są wytwarzane w obrębie gospodarstwa lecz są dostarczane z zewnątrz [2].

Produkcja żywca w Polsce w latach 2009-2014

Biorąc pod uwagę produkcję żywca na przestrzeni od 2009 r. do 2014 r. to produkcja żywca rzeźnego ogółem w przeliczeniu na 1 ha użytków rolnych w Polsce wynosiła najwięcej w roku 2014 i było to o 12,3 % więcej niż w roku poprzednim 2013. Najmniejszą produkcję żywca natomiast wyprodukowano w roku 2009 i było to prawie 5000 tys. ton rocznie (Rys. 1) [3].

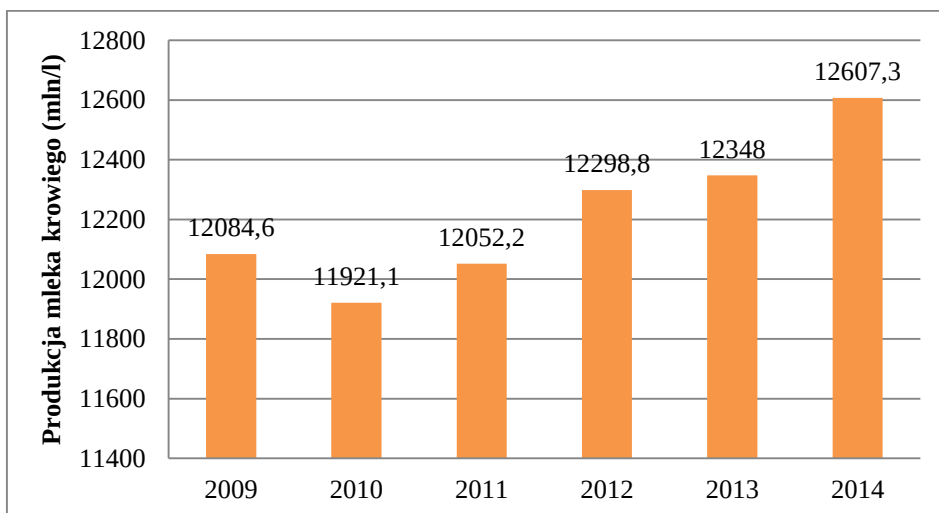


Rysunek 1. Produkcja żywca rzeźnego w latach 2009-2014

Źródło: Opracowanie własne na podstawie danych GUS

Produkcja mleka w Polsce w latach 2009-2014

Od wielu lat można zaobserwować rozwój gospodarstw wysoko wyspecjalizowanych w produkcji mleka krowiego (Rys. 2). Coraz mniej jest gospodarstw małoobszarowych, utrzymujących kilka krów wzrasta natomiast liczba gospodarstw utrzymujących średnie i duże stada. Jest to spowodowane między innymi postępem technologicznym, hodowlanym, poprawą warunków utrzymania krów mlecznych oraz efektywnością produkcji [4].



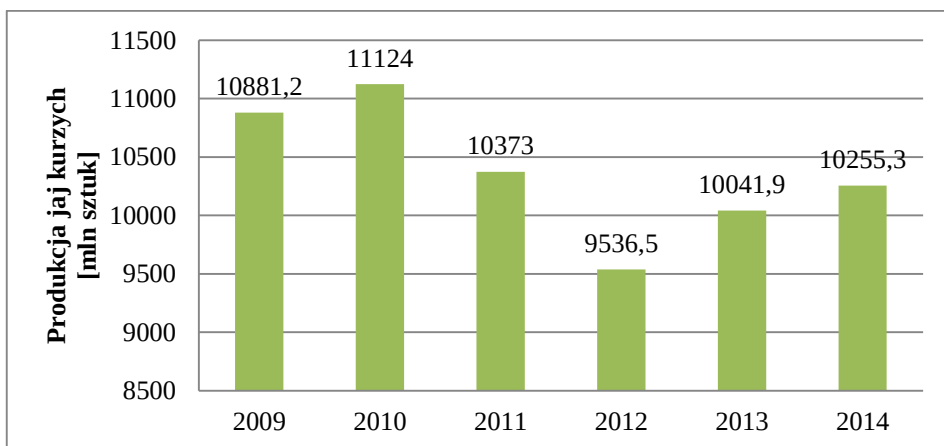
Rysunek 2. Produkcja mleka krowiego w latach 2009-2014

Źródło: Opracowanie własne na podstawie danych GUS

Na przestrzeni lat 2010-2014 można zaobserwować stały wzrost wielkości produkcji mleka krowiego w Polsce. Największą produkcję odnotowano w roku 2014, która wynosiła ponad 12500 mln litrów, najniższą zaś w 2010 roku w wyniku nagłego spadku cen produktów mleczarskich oraz cen mleka w skupie pod koniec 2009 r. W okresie tych pięciu lat wzrost produkcji mleka był wynikiem w głównej mierze zwiększenia wydajności od 1 krowy a nie samej liczby zwierząt [5].

Produkcja jaj kurzych

Produkcja jaj w Polsce w roku 2014 wyniosła ponad 10000 mln sztuk (konsumpcyjnych i wylęgowych łącznie) i była wyższa od tej uzyskanej w 2013r. Ilość produkowanych jaj w okresie od 2009 r. do 2014 r. jest dość zróżnicowana. Nie można zauważyć tendencji wzrostu ani spadku produkcji tego surowca lecz coroczne skoki ilości pojawiające się na rynku. Bez wątpienia jednak najmniejszą produkcję odnotowano w roku 2012 nieco ponad 9500 mln sztuk (Rys. 3) [3].

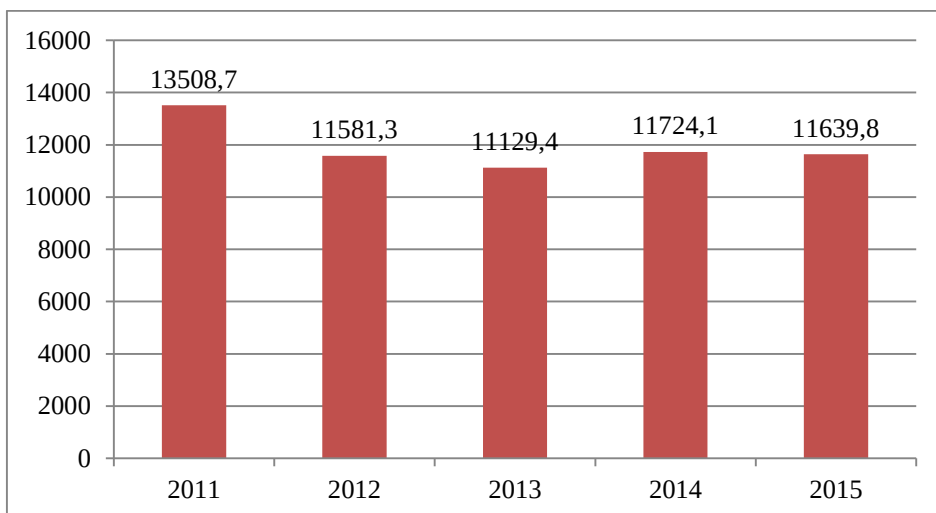


Rysunek 3. Produkcja jaj kurzych w latach 2009-2014

Źródło: Opracowanie własne na podstawie danych GUS

Pogłowie zwierząt na świecie

System intensywnej hodowli zwierząt opiera się głównie na wydajności pasz oraz wykorzystaniu zaplecza technicznego, które umożliwia produkcję w dużych stadach. Głównie chodzi np. o dobór odpowiedniej techniki doju, mieszania pasz w odpowiednich ilościach oraz sposobu ich zadawania pozwalający na ich optymalne wykorzystanie przez zwierzęta. Ten rodzaj hodowli przeważa w większości krajów Europy Zachodniej, głównie we Francji, Holandii, Niemczech oraz Wielkiej Brytanii. Występuje on również w Stanach Zjednoczonych głównie w pasie przyjeziornym i północno-wschodnim. Ten rodzaj intensywnej hodowli zwierząt można spotkać także w niektórych częściach Azji a mianowicie w pojedynczych prowincjach Chin [6]. W Polsce także występuje intensywna produkcja zwierząt a szczegółowe dane dotyczące pogłowie bydła na przestrzeni kilku ostatnich ukazano poniżej (Rys. 4).

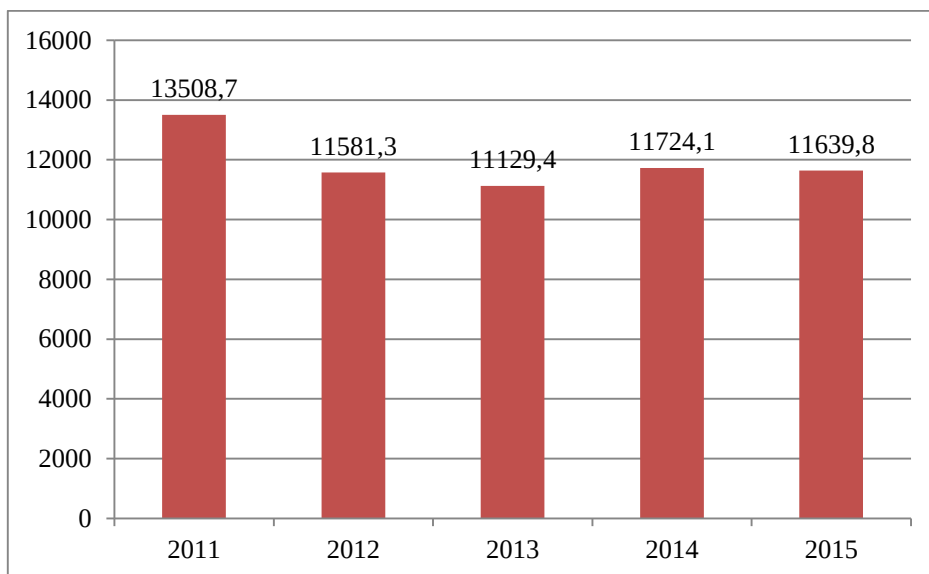


Rysunek 4. Pogłowie bydła w tys. sztuk w Polsce w latach 2011-2015

Źródło: Opracowanie własne na podstawie danych GUS [7]

Trzoda chlewna na świecie w głównej mierze utrzymywana jest w celu pozyskiwania mięsa. Ogółem mięso wieprzowe stanowi ponad 40% światowej produkcji mięsa. Największym potentatem w chowie trzody chlewnej w 2013 roku były Chiny (pogłowie 482,4 mln sztuk). Ponadto czołowymi producentami trzody chlewnej są Stany Zjednoczone, Brazylia, Hiszpania czy Wietnam. W USA produkcja świń wynosiła 64,78 mln sztuk, a największe pogłowie w krajach Europejskich odnotowano w Niemczech w wysokości 27,69 mln sztuk. W Polsce pogłowie trzody chlewnej odnotowano najwyższe w roku 2011 (13,5 tys. szt.), w porównaniu do roku 2015 spadek pogłowia trzody chlewnej spadł o 13,8% (Rys. 5).

Znaczny wzrost pogłowia zauważa się także w sektorze hodowli owiec, które w głównej mierze są utrzymywane w celu pozyskiwania wełny. Także tutaj największa liczba sztuk w 2009 roku występuje w Chinach (128,6 mln szt.) a następnie Australii (72,7 mln szt.) i Indiach (67,5 mln szt.) [6, 7].

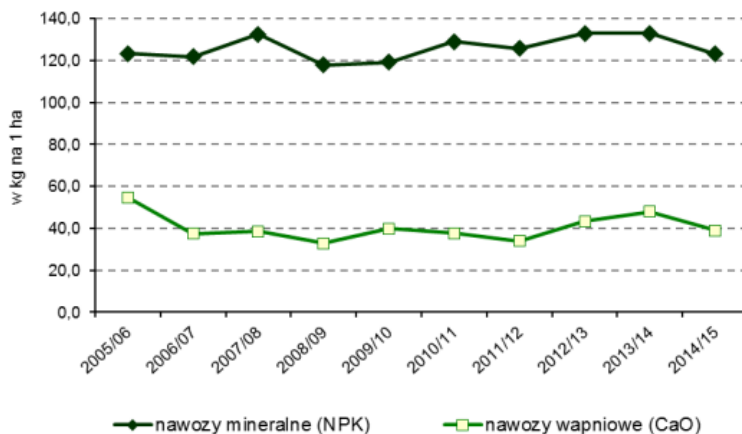


Rysunek 5. Pogłowie trzody chlewnej w tys. w Polce w latach 2011-2015

Źródło: Opracowanie własne na podstawie danych GUS

3. Skala produkcji nawozów

Zgodnie z ustawą z dnia 10 lipca 2007 r. o nawozach i nawożeniu (Dz. U. Nr 147 poz. 1033, z późniejszymi zmianami) nawozy to produkty przeznaczone do dostarczania roślinom składników pokarmowych i zwiększania żyzności gleb albo zwiększania żyzności stawów rybnych, do których zaliczamy nawozy mineralne, nawozy naturalne, nawozy organiczne i nawozy organiczno-mineralne [8]. Zużycie nawozów mineralnych i wapniowych na przestrzeni lat nie zmienia się dość dynamicznie. Średnio zużywa się w Polsce około 130 kg na 1 ha nawozów mineralnych w postaci NPK oraz około 40 kg nawozów wapniowych CaO w latach 2005 - 2015 (Rys. 6).



Rysunek 6. Zużycie nawozów mineralnych NPK i wapniowych CaO w rolnictwie Polskim w latach gospodarczych 2005-2015

Źródło: stat.gov.pl

W latach 2014-2015 dostawy nawozów mineralnych na rynek krajowy (w przeliczeniu na czysty składnik, łącznie z nawozami wieloskładnikowymi) od producentów i importerów wyniosły:

- nawozów azotowych – ok. 1526 tys. ton i były o ok. 3% większe niż w sezonie 2013/2014,
- nawozów fosforowych – ok. 327 tys. ton – o ok. 8% większe,
- nawozów potasowych – ok. 526 tys. ton – o ok. 6% większe,
- nawozów wapniowych – ok. 1273 tys. ton – o ok. 2% mniejsze niż w analogicznym okresie przed rokiem [8, 9].

3.1. Zagospodarowanie i przechowywanie nawozów organicznych

Głównymi nawozami naturalnymi powstającymi przy produkcji zwierzęcej są:

- obornik,
- gnojówka,
- gnojowica,
- pomiot ptasi.

Odchody zwierzęce najczęściej wykorzystywane są jako nawozy naturalne. Agrotechniczne wykorzystanie nawozu organicznego w tym: obornika, gnojówki, gnojowicy czy też ptasiego pomiotu to najbardziej racjonalny sposób ich zagospodarowania. W ten sposób mogą one być z powodzeniem włączone w bilans nawozowy gospodarstwa rolnego, jako główne źródło składników pokarmowych dla roślin uprawnych. Jednak intensywna produkcja zwierząt, za którą podąża cały świat, koncentracja chowu oraz niedostosowanie obsady zwierząt do areалу upraw rolnych spowodowało, iż odchody zwierzęce stały się również odpadami [10].

Rzeczą oczywistą jest to, że nie w każdej porze roku możemy bezpośrednio zużywać odchody zwierzęce do użyźniania pól, co wymusza na rolnikach poszukiwania innych sposobów ich zagospodarowania. W takich sytuacjach podstawową formą jest przechowywanie nawozów organicznych w przyzmach, głębokich oborach, szczelnych zbiornikach na gnojowicę, sprzedaż do sąsiednich gospodarstw czy też ostatnio wykorzystywanie ich w biogazowniach do produkcji biogazu.

Nawozy naturalne są źródłem azotu i innych związków mineralnych, które stosowane w nadmiarze mogą być toksycznych. Ich nie właściwe stosowanie i przechowywanie może powodować zanieczyszczenie środowiska naturalnego (wód, gleby), dlatego też zawsze trzeba zwracać szczególną uwagę na sposób ich przechowywania [11].

Budowle i urządzenia rolnicze służące do składowania i przechowywania odchodów zwierzęcych powinny być nieodłącznie związane z budynkami inwentarskimi. Ich rodzaj oraz wielkość zależą

od systemu utrzymania zwierząt i wynikającej z tego: postaci odchodów (obornik, gnojówka, gnojowica), ilości produkowanych odchodów oraz także ilości stosowanej ściółki oraz okresu przechowywania [13].

W przypadku budowy zbiorników na gnojówkę i gnojowicę (o pojemności do 25 m³), według ustawy o Prawie budowlanym (Dz. U. z 2013 r., poz. 1409 z późn. zm.), nie jest wymagane pozwolenie [14]. Należy jednak pamiętać, że przed rozpoczęciem budowy zbiornika większego niż 25 m³ należy zgłosić takie działanie do organu właściwego, o wydanie pozwolenia na budowę. Rozpoczęcie robót może nastąpić po uzyskaniu zgody lub w terminie 30 dni od daty zgłoszenia, gdy organ nie wniesie sprzeciwu. W przypadku pojemności powyżej 25 m³ należy złożyć wniosek o ustalenie warunków zabudowy i zagospodarowania terenu do właściwego organu samorządowego [12].

Warunki przechowywania obornika

Obornik należy przechowywać w taki sposób, aby zabezpieczyć przed przenikaniem cieków do wód lub do gleby (Tab.1). Podczas projektowania i budowy płyty obornikowej należy uwzględnić:

- ilość produkowanego obornika,
- sposób usuwania obornika z pomieszczeń inwentarskich,
- sposób wybierania obornika z przyzmy, podczas wywozu na pole,
- odległość zbiorników wodnych.

Pryzmy obornikowe powinny być lokalizowane:

- poza zagłębieniami terenu,
- w odległości większej niż 20 m od linii brzegu wód powierzchniowych,
- na terenach o spadku do 3%,

- na glebach niepiaszczystych i niepodmokłych [14].

Tabela 1. Warunki przechowywania obornika

Wyszczególnienie	Dla zbiorników zamkniętych na płynne odchody (m)	Dla zbiorników otwartych o pojemności do 200 m³ oraz płyt obornikowych (m)
Od studni, linii brzegów, cieków i zbiorników (jeżeli obowiązujące przepisy nie stanowią inaczej)	20	20
Od otworów okiennych i drzwiowych pomieszczeń przeznaczonych na pobyt ludzi na działkach sąsiednich	15	30
Od magazynów środków spożywczych, a także obiektów budowlanych przetwórstwa rolno-spożywczego	15	50
Od granicy działki sąsiedniej	4	4
Od budynków magazynowych ogólnych	5	10
Od silosów na zboże i pasze	5	5
Od silosów na kiszonki	5	10

Źródło: Opracowanie własne na podstawie [12]

Warunki przechowywania gnojowicy i gnojówki

Zasady przechowywania i stosowania gnojowicy i gnojówki zawarte są w licznych aktach prawnych, które zostały wymienione powyżej. Podstawą przechowywania gnojowicy jest stosowanie szczelnych zbiorników, ograniczających do minimum emisję związków

azotu do atmosfery. Gnojowicę oraz gnojówkę, jako nawóz w postaci płynnej gromadzi się z kolei w specjalnych zbiornikach gnojowych. Występują one w różnej postaci, najczęściej są naziemne, blaszane i ziemne żelbetonowe (Rys. 7) [15].



Rysunek 7. Zbiornik na gnojowicę i gnojówkę wykorzystywany w rolnictwie.

Źródło: www.zbiorniki-silosy.pl [15]

Gnojówkę i gnojowicę przechowuje się wyłącznie w szczelnych zbiornikach o pojemności umożliwiającej jej gromadzenie co najmniej przez okres 6 miesięcy [12].

W praktyce na jedną dużą jednostkę przeliczeniową zwierząt (DJP) w oborze rusztowej należy przewidzieć pojemność zbiornika około 10 m^3 , a w oborze płytowej pojemność ta powinna wynosić około $2,5 \text{ m}^3$. Zbiorniki na płynne odchody powinny posiadać nieprzepuszczalne dno i ściany. Powinny być wyposażone także w otwór wejściowy i otwór wentylacyjny. Ważnym aspektem jest aby do zbiornika na płynne odchody zwierzęce nie trafiały inne substancje np. odpady z domowych urządzeń sanitarnych [17].

Zbiorniki na płynne odchody muszą być usytuowane w odpowiednich odległościach od granicy sąsiedniej działki, studni czy też silosów na zboże i pasze (Tab. 2).

Tabela 2. Warunki usytuowania zbiornika na gnojowicę

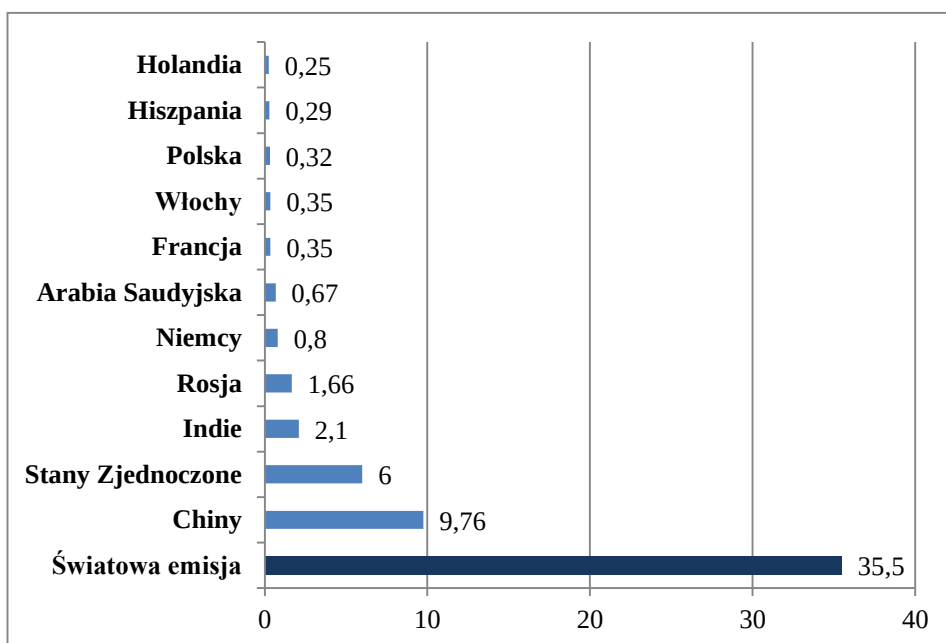
Opcja	Odległość [m]	Miejsce do którego odnosi się odległość
Zbiorniki otwarte na gnojowicę o pojemności do 200 m³	4	Od granicy sąsiedniej działki
	5	Od silosów na zboże i pasze
	10	Od silosów na kiszonki
	10	Od budynków magazynowych pasz i ziarna
	15	Od osi studni
	30	Od otworów okiennych i drzwiowych, pomieszczeń przeznaczonych na stały pobyt ludzi na sąsiedniej działce
	50	Od budynków przetwórstwa rolno-spożywczego i magazynów środków spożywczych

Źródło: Opracowanie własne na podstawie [17]

4. Zagrożenia wynikające z intensywnej produkcji zwierzęcej

4.1. Emisja szkodliwych gazów (gazy cieplarniane, amoniak, siarkowodór, metan)

Do emisji gazów cieplarnianych przyczynia się każde państwo na świecie. Emisja dwutlenku węgla jest uzależniona głównie od dwóch państw, tj. Chin oraz USA (Rys. 8).



Rysunek 8. Światowa emisja CO₂ w bilionach ton w roku 2015

Źródło: Opracowanie własne na podstawie BP Statistical World Energy Review [18]

Ograniczenie emisji GHG (z ang. *greenhouse gas* - gaz cieplarniany) z produkcji zwierzęcej jest możliwe pośrednio przez zwiększenie efektywności wykorzystania nawozów azotowych i pośrednio przez redukcję metanogenezy (fermentacja metanowa). Ograniczenie metanogenezy jest możliwe przez doskonalenie bilansowania dawek pokarmowych, zmniejszenie udziału w nich

aminokwasów oraz stosowanie preparatów wiążących związki paszowe [19].

Udział gatunków zwierząt gospodarskich w globalnej emisji gazów cieplarnianych przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Produkcja zwierzęca jako źródło gazów cieplarnianych

	Emisja gazów cieplarnianych [mln ton- ekwiw CO ₂ ·rok ⁻¹]			
	CO ₂	CH ₄	N ₂ O	Całkowita emisja
Bydło	1166,2 (61%)	2072,8 (81%)	661,6 (60%)	3900,6 (70%)
Małe przeżuwacze	69,9 (4%)	244,5(10%)	202,6 (18%)	517,0 (9%)
Trzoda chlewna	338,9 (18%)	237,3 (9%)	131,1 (12%)	707,3 (13%)
Drób	332,3 (17%)	-	107,3 (10%)	439,5 (8%)
Razem	1907,2	2554,5	1102,6	5564,3

Źródło: Opracowanie własne na podstawie Philippe i Nicks [20]

Rolnictwo stanowi jedno z istotnych źródeł emisji zanieczyszczeń gazowych. Jednym z głównych gazów emitowanych podczas produkcji jest metan, który powstaje głównie z fermentacji jelitowej oraz odchodów zwierzęcych (Tab. 4), a udział rolnictwa w krajowej emisji metanu wynosi 35,5 %. Ilość tego gazu jest uzależniona przede wszystkim od pogłowia zwierząt przeżuwających jak również rodzaju i masy skarmianej paszy. Na wielkość emisji metanu z nawozów organicznych w głównej mierze ma wpływ sposób ich przechowywania

i zagospodarowania. Wiąże się to z temperaturą otoczenia czy też dostępem tlenu, ponieważ najczęściej tego gazu powstaje w warunkach beztlenowych [21].

W produkcji zwierzęcej głównym źródłem emisji dwutlenku węgla (CO_2) jest wydychane powietrze przez zwierzęta. Źródłem tego gazu jest także mocznik, ponieważ przy rozpadzie mocznika powstaje jedna cząsteczka amoniaku (NH_3) oraz dwie cząsteczki dwutlenku węgla.

Kolejnym gazem niebezpiecznym dla środowiska emitowanym z chowu i hodowli zwierząt jest amoniak (NH_3). Gaz ten podczas mieszania się z powietrzem atmosferycznym przyczynia się do powstawania kwaśnych deszczy, co stanowi zagrożenie dla naturalnych ekosystemów. Ponadto amoniak wywiera bardzo istotny i znaczący wpływ na zakwaszenie gleb. Wielkość emisji amoniaku z gospodarstw jest uzależniona głównie od gatunku zwierząt (Tab. 6), systemu ich utrzymania czy też sposób przechowywania i technik aplikacji nawozu naturalnego do gleby. Antropogeniczna emisja amoniaku w 98% pochodzi z rolnictwa z czego 70% stanowi emisja amoniaku z nawozów naturalnych [21].

Następnym gazem który towarzyszy intensywnej produkcji zwierzęcej jest podtlenek azotu (N_2O), którego główne źródło stanowią zazwyczaj gleby, co związane jest m. in. ze stosowaniem nawozów i pozostawianiem resztek poźniwnych na polach (Tab. 5). Emisja tego gazu w Polsce w 2011 r. wynosiła 87,7 Gg, a głównymi źródłami emisji były: gleby rolne (65%), nawóz organiczny (18,8%), przemysł chemiczny (3,9%) oraz spalanie paliw (7,7%) [22, 23]. Udział rolnictwa w krajowej emisji podtlenku azotu wynosi ok. 84% [24].

Według FAO, około 80% całego wzrostu produkcji zwierzęcej ma miejsce w systemach hodowli przemysłowej [25]. Dlatego warto zbadać wpływ tych systemów na przyszłą emisję GHG.

Tabela 4. Standardowe współczynniki emisji metanu z fermentacji jelitowej i odchodów zwierzęcych

Grupa zwierząt	Współczynnik emisji metanu [kg*szt.-1*rok-1]	
	Fermentacja jelitowa	Odchody zwierzęce
Krowy mleczne	99	15
Pozostałe bydło	58	8
Owce	8	0,19
Kozy	5	0,13
Konie	18	1,56
Świnie	1,5	4
Drób ogółem	Brak danych	0,08

Źródło: Opracowanie własne na podstawie Mielcarka [21]

Tabela 5. Standardowe współczynniki emisji podtlenku azotu dla różnych systemów utrzymania zwierząt

System gospodarowania odchodami zwierzęcymi	Współczynnik emisji dla systemu [kg*N ₂ O-N*kgN-1]
Gnojowicowe	0,001
Pryzmy obornika	0,020

Źródło: Opracowanie własne na podstawie Mielcarka [21]

Tabela 6. Standardowe współczynniki emisji amoniaku z odchodów zwierzęcych

Grupa zwierząt	Typ nawozu	Współczynnik emisji [kg NH₃*szt.-1*rok-1]
Krowy mleczne	Gnojowica	39,3
	Obornik	28,7
Pozostałe bydło	Gnojowica	13,4
	Obornik	9,2
Świnie- tuczniki	Gnojowica	6,7
	Obornik	6,5
Świnie lochy	Gnojowica	15,8
	Obornik	18,2
Owce i kozy	Obornik	1,4
Konie	Obornik	14,8
Kury nioski	Obornik	0,48
	Gnojowica	0,48
Brojlery	Pomiot	0,22
Kaczki	Pomiot	0,68
Gęsi	Pomiot	0,35
Indyki	Pomiot	0,95

Źródło: Opracowanie własne na podstawie Mielcarka [21]

Metody ograniczania emisji szkodliwych gazów z produkcji zwierzęcej

W Polsce jak i na świecie trwają badania nad ograniczeniem emisji szkodliwych gazów które powstają z produkcji zwierzęcej. Obecnie kładzie się duży nacisk na ograniczenie ich emisji bezpośrednio u źródła jego powstawania tj. w pomieszczeniach inwentarskich oraz

ograniczenie emisji odorów do środowiska, poprzez filtrowanie powietrza usuwanego z budynków inwentarskich.

Do metod ograniczających emisję gazów „u źródła” można zaliczyć:

- stosowanie dodatków do gnojowicy: biologicznych, przykładem może być zawiesina drożdży; chemicznych można zaliczyć kwas mlekowy o stężeniu 80%, stosuje się również dodatki powierzchniowe – perlit ogrodniczy [26],
- ograniczenie styku gnojowicy z powietrzem przez zastosowanie rozwiązań technicznych [27],
- utrzymywanie tuczników na rusztach [28],
- stosowanie dodatków do ściółki [26],
- stosowanie preparatów nanokatalitycznych (umożliwia proces katalizy środowiska, która zapewnia działanie bakteriobójcze, grzybobójcze, oraz redukcję lotnych związków amoniaku.

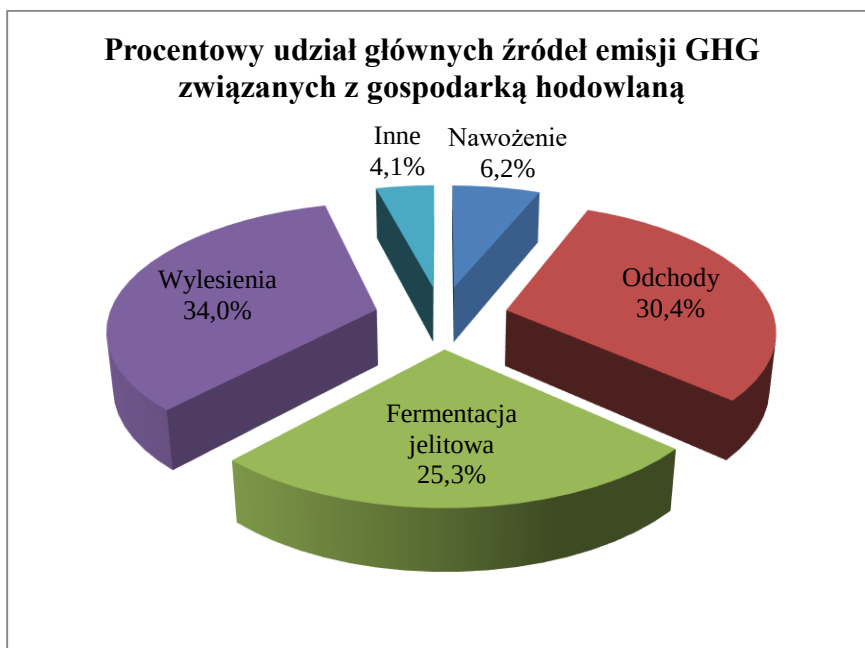
Rozważanie nad filtracją powietrza z budynków inwentarskich szły w kierunku znalezienia odpowiednich technik doboru urządzeń filtrujących. Badania Wieczorka (2008) [29] prowadzone na biodegradowalne adsorbenty pochodzenia roślinnego (słomy, siano, kora z drewna iglastego, siano). Na podstawie badań wyznaczył parametry adsorpcji oraz opracował model matematyczny, który pozwalał na obliczenie niezbędnej ilości kory sosnowej do wyizolowania amoniaku. Wykorzystanie roślin szklarniowych do biologicznej filtracji powietrza z budynków inwentarskich [30]. Natomiast Sobczak i inn. (2008) [31] prowadzili badania nad eliminacją z powietrza znajdującego się w kurniku, z zanieczyszczeń pyłowych i gazowych przy użyciu roślin w procesie fitoremediacji. Inni badali skuteczność oczyszczania powietrza

z amoniaku przy użyciu filtra kasetowego w systemie wentylacji mechanicznej [32].

Środkami zasadniczymi, które pomogły by ograniczyć globalny wzrost temperatury poprzez ograniczenie bieżącej i przyszłej emisji GHG są:

- odwrócenie procesów wylesienia i degradacji terenów na skutek intensywnej uprawy lub też nadmiernego wypasu
- zmiany w sposobach żywienia zwierząt lub podawanie substancji chemicznych, które redukują wytwarzanie metanu w procesie trawienia jak i straty azotu (m.in. w postaci podtlenku) z nawozu zwierzęcego
- lepsze gospodarowanie nawozem zwierzęcym i sztucznym [33].

Procentowy udział głównych źródeł emisji GHG związanych z gospodarką hodowlaną ukazuje rysunek 10 [34]. Związany jest on z emisją GHG pochodzącą głównie z odchodów, wylesienia, fermentacji jelitowej, nawożenia i inne.



Rysunek 10. Procentowy udział głównych źródeł emisji GHG związanych z gospodarką hodowlaną

Źródło: Opracowanie własne na podstawie Steinfeld i in. [34]

4.2. Emisja zanieczyszczeń do powietrza

Źródłem powstawania zanieczyszczeń gazowych są same zwierzęta i odchody zarówno świeżo wydalone jak i przetrzymywane w budynkach, zbiornikach gnojownikowych, pasza oraz urządzenia technologiczne. Zwierzęta wydają głównie dwutlenek węgla i amoniak. W niewielkich zaś ilościach gazy śladowe tj. aldehydy, aminy, kwasy organiczne, związki siarkowe. Z odchodów zwierzęcych w pomieszczeniach inwentarskich w największej ilości wydzielany jest amoniak, tlenki azotu i gazy śladowe [11].

Spośród trzech najważniejszych gazów cieplarnianych emitowanych przez działalność człowieka na całym świecie, dwutlenek węgla (CO_2) stanowi około 77% ogółu antropogenicznych emisji GHG,

metan (CH_4) ok. 15%, a podtlenek azotu (N_2O) 8%, liczonych przy użyciu równoważnika CO_2 [35]. Emisje CO_2 w wyniku wytwarzania energii i zużycia paliw kopalnych wnoszą przeszło połowę łącznej ilości, choć ważnym źródłem CO_2 , niezwiązanym z energetycznym wykorzystaniem paliw kopalnych jest też wylesianie [36]. GHG pochodzące z produkcji zwierzęcej rozkładają się niemal w równych częściach między CO_2 , CH_4 i N_2O (odpowiednio, 38%, 31% i 31%). Wśród 18% ogółu antropogenicznych emisji GHG, które można przypisywać produkcji hodowlanej, te trzy GHG mają w przybliżeniu taki sam udział (CO_2 6,8%; CH_4 5,5%; N_2O 5,5%). Większość CO_2 emitowanego podczas produkcji zwierzęcej pochodzi z wylesiania związanego z gospodarką hodowlaną, a nie ze zużycia paliw kopalnych. CO_2 z paliw kopalnych stanowi stosunkowo małą część ogółu emisji związanych z hodowlą. Z drugiej strony, emisje CO_2 w wyniku wylesienia i użytkowania gleb (np. utrata CO_2 zmagazynowanego w glebie i roślinności) stanowią stosunkowo duży procent ogółu emisji związanych z hodowlą. Wylesienia na potrzeby produkcji zwierzęcej tworzą blisko 8% wszystkich wywoływanych przez człowieka emisji CO_2 i 6% ogółu emisji GHG wywoływanych przez człowieka [37].

Ilość wydzielanego amoniaku zależy głównie od gatunku zwierząt (Tab. 7). Badania wykazują, że dwa gatunki tj. owce i drób wydzielają największe ilości amoniaku w przeliczeniu na DJP. Jednak biorąc pod uwagę biomasę hodowanych na świecie zwierząt największa ilość amoniaku pochodzi z ferm bydła i trzody chlewnej [38]. Wydzielanie amoniaku przez różne gatunki zwierząt w kg/DJP/rok [39].

Tabela 7. Ilość wydzielanego amoniaku przez różne gatunki zwierząt w Polsce

	Amoniak [kg/szt./rok]
Krowy Mleczne	27,8
Bydło pozostałe	12,5
Świnie	5,1
Owce	1,9
Konie	12,5
Kury nioski	0,32

Zródło: Opracowanie własne [40]

W ciągu roku z jednego stanowiska dla krowy emitowanych jest 112 kg metanu i 40 kg amoniaku. Dane te wskazują, że gazy produkowane w chowie bydła mogą stanowić zagrożenie dla środowiska, dlatego należy dążyć do ich ograniczenia. Zanieczyszczenie środowiska metabolitami wytwarzanymi przez krowy można ograniczyć przez poprawę wykorzystania paszy. Duże zagęszczenie zwierząt na fermach powoduje trudności w zagospodarowaniu dużej ilości odchodów, głównie w postaci gnojowicy. Stwarza ona problemy związane z jej składowaniem i wykorzystaniem do nawożenia. W tej sytuacji, bieżące jej zagospodarowanie zmniejsza zagrożenie dla środowiska. Utylizacja gnojowicy poprzez wykorzystanie do produkcji biogazu rolniczego stwarza nowe możliwości ekologiczne i ekonomiczne [41].

Ferma o obsadzie 54 tys sztuk trzody chlewnej poprzez system wentylacji emituje w ciągu godziny 40,1 kg amoniaku, 0,28 kg siarkowodoru, 0,48 kg merkaptanu i 10,3 kg pyłów [12].

4.3. Zanieczyszczenia wód

Głównym źródłem tlenu diazotu w tzw. cyklu azotowym są procesy nitryfikacji i denitryfikacji oraz proces Anammox.

Nitryfikacja polega na utlenianiu amonu do azotynów i azotanów przez samożywne bakterie glebowe. Umożliwia on przyswojenie związków azotowych przez rośliny. Nieprzyswojone związki azotowe ulegają wypłukaniu z gleby i zanieczyszczają wody.

Denitryfikacja także jest procesem prowadzonym przez bakterie, które w warunkach beztlenowych przekształcają nadmiar azotanów powstałych w wyniku nitryfikacji w podtlenek azotu lub azot gazowy.

Proces Anammox jest realizowany przez bakterie żyjące głównie w wodzie i polega na utlenianiu amonu w azotan. Intensywność tych procesów zależy od szybkości asymilacji oraz od rodzaju i wilgotności gleby, a także dostępności azotanów, warunkowanej poziomem nawożenia azotanowego lub naturalnego. Podtlenek azotu powstaje bezpośrednio w trakcie procesów zachodzących w glebie i pośrednio w wodach, do których trafia azot wypłukiwany z gleby przez opady, spływy powierzchniowe [19].

4.4. Wpływ nawozów na glebę

Zawartość próchnicy w glebie jest wskaźnikiem żyzności gleb mineralnych i określa ich przydatność rolniczą. Próchnica decyduje o strukturze i właściwościach sorpcyjno-buforowych. Ważną cechą jest, bowiem bezpośredni, stymulujący wpływ na rozwój roślin. Głównym składnikiem próchnicy są kwasy humusowe. Powstanie i rozkład próchnicy w glebie są procesami zależnymi od systemu uprawy gleby oraz nawożenia organicznego. Bogatym źródłem kwasów humusowych

są nawozy organiczno-mineralne. Kwasy humusowe wprowadzane do gleby wpływają na jej żyzność oraz na wzrost roślin, ze względu na wysoką sorpcję wymienną kationów, zawartości tlenu i dużą pojemność wodną, a także bezpośrednie oddziaływanie na rośliny, stymulujące ich wzrost [42]. Nawozy takie mają wiele korzyści, i pozytywnie wpływają na glebę pod względem fizycznym, fizykochemicznym, chemicznym i biologicznym oraz na rozwój roślin: rozluźniają gleby zwarte i poprawiają ich przewietrzanie, zwiększają pojemność wodną gleby, a przez to zmniejszają zagrożenie suszą, poprawiają strukturę, zapobiegają utracie wody i składników pokarmowych w lekkich glebach piaszczystych, zmieniają właściwości chemiczne gleby, wzbogacają glebę w substancję organiczną i mineralną, zwiększają pobieranie azotu przez rośliny, zmniejszają reakcję fosforu z wapniem, żelazem, magnezem i glinem przez co zwiększają ich dostępność dla roślin, stymulują wzrost i namnażanie pożytecznych mikroorganizmów glebowych (*Azotobacter*, *Nitrosomonas*) [43].

5. Skutki emisji zanieczyszczeń na zdrowie człowieka

Emisje zanieczyszczeń, które są związane z intensywną produkcją zwierzęcą, stanowią istotny problem przede wszystkim w zakresie zdrowia pracowników oraz ochrony środowiska naturalnego. Głównymi czynnikami które wpływają na warunki środowiskowe wewnątrz i zewnątrz budynków inwentarskich to koncentracja i rodzaj produkcji zwierzęcej, system chowu zwierząt, organizacja cyklu produkcyjnego, mikroklimat pomieszczeń czy też ilość i jakość odchodów zwierzęcych [44].

Podczas intensywnej produkcji do powietrza emitowanych jest

około 200 różnych substancji szkodliwych, z których najistotniejszą jest amoniak [45].

Zawartość białka w paszy ma znaczny wpływ na poziom amoniaku w pomieszczeniach inwentarskich. Przyczynia się do tego także wysoka temperatura oraz czas zalegania odchodów zwierzęcych w kojach [46].

Amoniak poprzez swoje właściwości drażniące stanowi zagrożenie dla zdrowia człowieka, który bezpośrednio przebywa w pomieszczeniach hodowlanych powodując, m.in.:

stany zapalne w obrębie śluzówki, stany zapalne oczu, stany zapalne nosa, stany zapalne dróg oddechowych [46, 47].

Innym gazem, który jest szkodliwy dla człowieka, a jednocześnie jest uwalniany podczas produkcji jest siarkowodór. Siarkowodór zazwyczaj gromadzi się na dnie kanałów ze względu na swój ciężar. Jest on szczególnie groźny podczas prac związanych z czyszczeniem systemów odprowadzających nieczystości [48].

Podczas chowu i hodowli zwierząt uwalniane są również pyły organiczne, drobnoustroje, złozone gazy. Gazy te ze względu na swoje relatywnie wysokie stężenia stanowią bezpośrednie zagrożenie dla zdrowia pracowników oraz uciążliwość zapachową podczas wykonywania czynności związanych z pracą wśród zwierząt. Odory emitowane z farm stanowią także istotny problem dla osób zamieszkujących z niedalekim ich sąsiedztwie [49]. Do najczęściej występujących skutków zdrowotnych związanych z narażeniem na pył są: alergiczne zapalenie pęcherzyków płucnych, astma oskrzelowa oraz alergiczne zapalenie błony śluzowej nosa [50].

Literatura:

1. Newbold J., Kim J. E., Scollan N.: *Reducing animal greenhouse gas emissions*, www.aber.ac.uk, str. 8-15, [dostęp: 24.02.2016].
2. Romaniuk W., Domasiewicz T., Karbowy A., Wardel W.J.: *Ograniczenie wpływu produkcji zwierzęcej na środowisko*. Inżynieria Rolnicza 2009, 110, str. 233-242.
3. www.biznes.pl [dostęp: 11.02.2016].
4. www.arr.gov.pl [dostęp: 11.02.2016].
5. www.forummleczarskie.pl [dostęp: 11.02.2016].
6. Mc Donnell P.E., Coggins M.A., Hogan V.J., Fleming G.T.: *Exposure assessments of airborne contaminants In the indor environment of Iris swine farms*. Ann. Agric. Environ. Med 15, 2008, str. 323–326.
7. www.stat.gov.pl [dostęp: 11.02.2016].
8. Ustawa z dnia 10 lipca 2007 r. o nawozach i nawożeniu. Dz.U. 2007 nr 147 poz. 1033.
9. www.stat.gov.pl [dostęp: 11.02.2016].
10. Mroczek J R.: *Gospodarowanie odpadami organicznymi pochodzącymi z produkcji zwierzęcej w wybranych wsiach województwa podkarpackiego*. Inżynieria Ekologiczna nr 22, 2010, str. 63-70.
11. www.mos.gov.pl [dostęp: 11.02.2016].
12. www.minrol.gov.pl [dostęp: 11.02.2016].
13. Obwieszczenie Marszałka Sejmu Rzeczypospolitej Polskiej z dnia 2 października 2013 r. w sprawie ogłoszenia jednolitego tekstu – Prawo budowlane, Dz. U. z 2013 r., poz. 1409.

14. Wiśniewski K.: *Techniczne i organizacyjne aspekty wykonania magazynów nawozów naturalnych pod względem ochrony środowiska*, w monografii pod red. Wacława Romaniuka, - „Problemy intensyfikacji produkcji zwierzęcej z uwzględnieniem poprawy struktury obszarowej gospodarstw rodzimych, ochrony środowiska i standardów UE”. Falenty – Warszawa, 2011, str. 165-172.
15. Kryszewski R.: *Zagospodarowanie gnojowicy*, Hoduj z Głową – Świnie, 1, 2015, str. 42-43.
16. www.zbiorniki-silosy.pl [dostęp: 11.02.2016].
17. Kodeks dobrej praktyki rolniczej , Warszawa 2004 www.iung.pl [dostęp: 11.02.2016].
18. BP Statistical World Energy Review- www.bp.com [dostęp: 11.02.2016].
19. Roszkowski A.: *Technologie produkcji zwierzęcej a emisje gazów cieplarnianych*. Instytut Technologiczno-Przyrodniczy w Falentach, oddział w Warszawie, 2011, str. 83-97.
20. Philippe F.-X., Nicks B.: *Review on greenhouse gas emissions from pig houses: Production of carbon dioxide, methane and nitrous oxide by animals and manure*, Agriculture, Ecosystems & Environment, Vol. 199, 1 January 2015, str. 10–25.
21. Mielcarek P.: *Weryfikacja wartości współczynników emisji amoniaku i gazów cieplarnianych z produkcji zwierzęcej*, Instytut Technologiczno-Przyrodniczy w Falentach, oddział w Poznaniu, 2012, str. 267-276.
22. www.kobize.pl - Krajowy Ośrodek Bilansowania i Zarządzania Emisjami [dostęp: 11.02.2016].

23. Walczak J.: *Emisja gazów cieplarnianych z utrzymania zwierząt gospodarskich*, Instytut Zootechniki, 2012, str. 12.
24. Wołodźko A.: *Projekt obiektu do przechowywania obornika i gnojówki*. Praca inżynierska. AR Wrocław, Instytut Budownictwa i Architektury Krajobrazu, 2006, str. 315-321.
25. Jarosz Z., Faber A., Syp A.: *Ocena zmian wielkości emisji gazów cieplarnianych po zmianie profilu gospodarstwa z konwencjonalnego na ekologiczny*, Woda - Środowisko - Obszary Wiejskie, 4(44), str. 43-53.
26. Myczko A.: *Wpływ nawożenia i ochrony chemicznej zbóż na ekstrakcję ciepła oraz poziom emisji gazów ze słomy stosowanej na ściółkę*; Zeszyty Naukowe Akademii Rolniczej we Wrocławiu, Seria Zootechnika Nr 51, 2004, str. 195-202.
27. Jugowar J.L., Myczko R., Kołodziejczyk T., Szulc R., Janas Z.: *Ograniczenie emisji amoniaku i gazów cieplarnianych z systemów utrzymania zwierząt gospodarskich i zagospodarowania odchodów zwierzęcych w Polsce.*, Materiały Sympozjum Naukowego „Jakość środowiska, surowców i żywności”, Lublin 2007, str. 197-198.
28. Myczko A.: *Wpływ techniki utrzymania tuczników na poziom emisji amoniaku*. Inżynieria Rolnicza 1(12), 2000, str. 85.
29. Wieczorek S.: *Wykorzystanie biodegradowalnych absorbentów do ograniczenia emisji amoniaku z obiektów produkcji zwierzęcej*. Prace Naukowe IMBER, Warszawa 2008, str. 142.
30. Grześkowiak P., Jugowar J.L., Myczko R.: *Redukcja stężenia gazów cieplarnianych emitowanych z obory poprzez szklarniową uprawę pomidorów*, w: monografii pod red. Czyż E.A., Jugowar J.L.,

- Sławiński C. – „Emisja gazów cieplarnianych i amoniaku w rolnictwie”. *Acta Agrophysica* nr 150, Lublin 2007, str. 108-115.
31. Sobczak J. Chmielowski A., Gedymin M.: *Modyfikacja i badania nowych rozwiązań pasywnych układów wentylacyjnych połączonych z uzdatnianiem powietrza wydalanego z budynków inwentarskich*. Jugowat J.L. (red) Wybrane aspekty uwarunkowań środowiskowych i przyszłościowych technik w produkcji zwierzęcej. Monografia. Warszawa 2008, str. 139.
 32. Myczko R., Kołodziejczyk T.: *Air clearing in livestock buildings by applying the granular layer*, *Int. Agrophysics*. Vol. 22, 3, 2008, str. 245-248.
 33. Soil Association: *Soil Association Organic Standards*, rozdział 11, 2005, str. 162-171.
 34. Steinfeld H.: *Livestock's Long Shadow, environmental issues and options*, Food and Agriculture Organisation of the United Nations, 2006, str. 268-270.
 35. www.mos.gov.pl [dostęp: 11.02.2016].
 36. IPCC, *Climate Change 2007: Mitigation of Climate Change*. IPCC 4th Assessment Report, III Grupa Robocza. Rozdział 8, Agriculture., www.mnp.nl [dostęp: 11.02.2016].
 37. Garnett T.: *Food and Climate Change: the world on a plate*. Food Climate Research Network, University of Surrey, lipiec 2007 oraz informacje ze strony FCRN (www.fcrn.org.uk), cyt. z: Carlsson-Kanyama A (1998), *Climate change and dietary choices – how can emissions of greenhouse gases from food consumption be reduced?*, „Food Policy” vol. 23, nr 3/4, str. 277–293.

38. Sapek A.: *Oddziaływanie na środowisko gospodarstw specjalizujących się w produkcji mleka*. Wydawnictwo Broszurowe, Falenty, 1994, str. 7-14.
39. Józwik M.: *Wpływ ferm różnych gatunków zwierząt gospodarskich na bakteriologiczne zanieczyszczenie środowiska*, Doktorat 2013, str. 37-49.
40. www.umww.pl [dostęp: 11.02.2016].
41. Lipińska I.: *Ryzyko innowacyjne w produkcji żywności - aspekty prawne i ekonomiczne*, Roczniki Naukowe Stowarzyszenia Ekonomistów Rolnictwa i Agrobiznesu 17(1), str. 129-134
42. Babik I., Panasiuk E.: *Rosahumus- proste nawożenie organiczne*, Hasło ogrodnicze 3/2008, str. 36-37.
43. Andrzejewska A.: *Nawozy użyźniające glebę*, Warzywa, 4, str. 70-72.
44. Romaniuk W., Karbowy A.: *Kształtowanie warunków środowiskowych w nowoczesnych obiektach inwentarskich*. Probl. Inż. Roln. 2008(4), str. 93–101.
45. Barowicz T.: *Produkcja zwierzęca a ochrona środowiska*. Wiad. Roln. 2007, 9(37), str. 32–35.
46. Eduard W., Pearce N., Douwes J.: *Chronic bronchitis, COPD, and lung function in farmers. The role of biological agents*. Chest 2009, str. 716–725.
47. Bonlokke J.H., Meriaux A., Duchaine C., Grodbout S., Cormier Y.: *Seasonal variations in work-related Health effects in swine farm workers*. Ann. Agric. Environ. ed. 2009(16), str. 43–52.
48. Chénard L., Lemay S.P., Laguë C.: *Hydrogen sulfide assessment in shallow-pit swine housing and outside manure storage*. J. Agric. Saf. Health 2003; 9(4), str. 285–302.

49. Omland O.: *Exposure and respiratory health in farming in temperate zones — a review of the literature*. Ann. Agric. Environ. Med. 2002(9), str. 119–136.
50. Buczyńska A, Szadkowska-Stańczyk I.: *Problemy higieny pracy i zagrożenia zdrowotne towarzyszące intensywnej produkcji trzody chlewnej*. Medycyna Pracy 2010,61(3) str. 323–331.

inż. Aneta Laszczkowska, mgr inż. Urszula Wydro¹⁾, dr inż. Elżbieta Wołejko,
prof. dr hab. Tadeusz Łoboda
Politechnika Białostocka, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska
Zakład Biologii Sanitarnej i Biotechnologii
ul. Wiejska 45E, 15-351 Białystok
¹⁾u.wydro@pb.edu.pl

Wpływ osadu ściekowego na aktywność bakterii biorących udział w przemianach związków bezazotowych w glebie

*The effect of sewage sludge on the bacteria activity involved
in degradation of nitrogen-free compounds in soil*

Słowa kluczowe: *osad ściekowy, gleby miejskie, bakterie amylolityczne, bakterie celulolityczne, trawniki miejskie*

Keywords: *sewage sludge, urban soil, amylolytic bacteria, cellulolytic bacteria, lawn grasses*

Streszczenie: Celem pracy było określenie wpływu granulowanego osadu ściekowego na liczebność bakterii amylolitycznych i celulolitycznych w strefie ryzosferowej traw rosnących w warunkach miejskich. Założono dwa eksperymenty w głównych ciągach komunikacyjnych Białegostoku: przy ul. Hetmańskiej i Popiełuszki. Czynnikiem w doświadczeniu były dwie lokalizacje, dwie dawki osadu ściekowego w formie granulatu (14,5 i 29 t/ha s.m.) oraz kontrola (bez osadu). W próbkach gleby ze strefy ryzosferowej pobranych w lipcu i we wrześniu 2015 r. oznaczono liczebność bakterii amylolitycznych i celulolitycznych. Stwierdzono różnice w liczebności bakterii amylolitycznych i celulolitycznych w zależności od terminu poboru i dawki osadu ściekowego. Najniższa ilość bakterii amylolitycznych jak i celulolitycznych wystąpiła w próbkach pobranych w lipcu z poletek kontrolnych, natomiast najwyższa, w przypadku amylolitycznych – we wrześniu z obiektów z pojedynczą dawką osadu, natomiast celulolitycznych – we wrześniu na obiektach z podwójną dawką osadów. Stwierdzono zróżnicowaną liczebność bakterii amylolitycznych oraz celulolitycznych w zależności od dawki osadu i położenia powierzchni doświadczalnych, lecz różnice te nie były istotne statystycznie. Właściwości gleby takie jak pH i zawartość substancji

organicznej nie wpłynęły na liczebność badanych mikroorganizmów. Zaobserwowane sezonowe zmiany liczebności bakterii w glebie mogły być wynikiem warunków atmosferycznych oraz wynikać z tempa rozkładu substancji organicznej zawartej w granulowanym osadzie ściekowym.

1. Wstęp

Zawartość bakterii w podłożu jest znaczna i stanowią one podstawową masę mikroorganizmów glebowych. Rozwój bakterii w glebie wpływa m.in. na jej jakość, ponieważ są one współtwórcami jej struktury, tworzą próchnicę, wpływają na właściwości sorpcyjne oraz składniki organiczne w niej zawarte. Wchodzą w skład edafonu, czyli złożonego zespołu organizmów zamieszkujących glebę. Edafon może stanowić od 1 do 10% suchej masy substancji organicznej gleby. Drobnoustroje są najmniejszymi i najliczniejszymi organizmami w gruncie, ich liczba może dochodzić nawet do kilku miliardów w 1 g gleby. Warto podkreślić, że są one bardzo reprezentatywną grupą, do której należy więcej niż 400. rodzajów i około 100 tysięcy gatunków. Ich cechą charakterystyczną jest wysoka aktywność metaboliczna, oraz w przypadku większości, właściwość adhezji czyli (przylegania) do powierzchni cząstek mineralnych oraz koloidów glebowych [1].

Dodatkowym środowiskiem sprzyjającym rozwojowi bakterii są korzenie roślin oraz ich podziemne części. Mikroorganizmy gromadzą się w pobliżu resztek tkanek roślinnych i zwierzęcych. Bakterie są powszechnie zaliczane do dwóch grup: autochtoniczne, czyli takie, które zawsze występują w glebie, niezależnie od jej rodzaju i żyzności oraz zymogeniczne, które rozwijają się w niej masowo po wprowadzeniu do niej dużej ilości materii organicznej [1, 2].

Do bezazotowych związków organicznych, które wytwarzane są w ekosystemach przez mikroorganizmy autotroficzne (rośliny i niektóre bakterie) oraz pochodzą z martwych szczątków roślin i zwierząt należą m.in. węglowodany takie jak skrobia i celuloza [2].

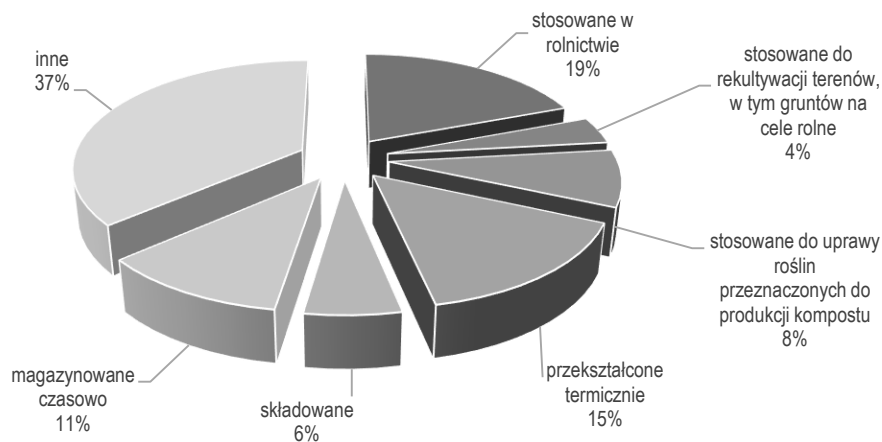
Bakterie amylolityczne hydrolizują skrobię i glikogen, przy czym wykorzystują produkty rozkładu jako źródło energii i węgla. Od obecności drobnoustrojów jest uzależniony każdy cykl biogeochemiczny. Ich występowanie wpływa na spełnienie jednej z podstawowych funkcji gleby-dostarczenie związków pokarmowych roślinom [3].

Drobnoustroje celulolityczne biorą udział w rozkładzie celulozy (błonnik). Podobnie jak mikroorganizmy amylolityczne, poprzez mineralizację związków organicznych stale odnawiają zapas węgla w atmosferze (w postaci dwutlenku węgla), który jest niezbędny do procesów chemosyntezy i fotosyntezy w środowisku lądowym i wodnym [2]. Aktywność celulolitycznych mikroorganizmów jest niezwykle istotna ze względów środowiskowych takich jak uwalnianie energii zmagazynowanej w trudno rozkładalnej biomase roślinnej [4].

Zagospodarowanie i utylizacja osadów ściekowych stanowi aktualny problem nie tylko w Polsce, ale również na całym świecie [5]. Zgodnie z polskim ustawodawstwem od 1 stycznia 2016 r. składowanie osadów ściekowych na składowiskach jest niemożliwe. Powoduje to problem z zagospodarowaniem osadów na terenie oczyszczalni ścieków i jednocześnie wymaga poszukiwania nowych metod ich zagospodarowania i utylizacji.

Na podstawie danych Głównego Urzędu Statystycznego w 2014 r. [6] w Polsce wytworzono 556 tys. Mg s.m. komunalnych osadów

ściekowych, z tego 37% zagospodarowano na cele inne, 19% w rolnictwie, 15% przekształcono termicznie, podobny odsetek magazynowano czasowo (15%), 8% osadów zastosowano do uprawy roślin do produkcji kompostu, 6% do składowania, 4% do rekultywacji (rys. 1).



Rysunek 1. Metody zagospodarowania komunalnych osadów ściekowych w Polsce w 2014 r.

Źródło: opracowanie własne na podstawie danych GUS 2014 [6]

Nie można zignorować korzystnego wpływu osadu ściekowego na właściwości gleb. Osad ściekowy może być wykorzystany w rolnictwie jako nawóz; do rekultywacji, zagospodarowania terenów zdegradowanych, hydroobsiewu skarp, a także w przypadku dużych oczyszczalni – termicznie granulowane osady wykorzystywane są do sprzedaży jako środek spulchniający i nawożący. Jego zastosowanie jest korzystne dla rolników, którzy mogą obniżyć dawki kosztownych nawozów mineralnych, co wiąże się ze spadkiem kosztów produkcji rolnej. Ważnym aspektem jest skład chemiczny osadu, który powoduje w gruntach glebowych bez występującej w nich próchnicy przywrócenie życia mikroorganizmów, fauny glebowej i roślin wyższych [7, 8, 9].

Ograniczeniem w stosowaniu przyrodniczym osadów ściekowych, oprócz ponadnormatywnej zawartości zanieczyszczeń (m.in. metali ciężkich, WWA, PCB), mogą być ich niektóre właściwości takie jak: konsystencja, nieprzyjemny zapach czy zanieczyszczenia sanitarne. Skłania to, zatem wielu badaczy do szukania różnych sposobów przeróbki osadów w bezpieczną, łatwą do transportowania formę. Coraz bardziej powszechne staje się poddawanie osadów ściekowych stabilizacji termicznej poprzez suszenie z jednoczesną granulacją. Procesy te pozwalają na uzyskanie produktu o dobrych parametrach użytkowych: niskiej wilgotności, wysokim stopniu higienizacji, właściwym uziarnieniu ułatwiającym procesy przechowywania, załadunku, transportu i wysiewania, wysokiej wytrzymałości mechanicznej ograniczającej pylenie i braku charakterystycznego dla osadów ściekowego zapachu [10].

Gleby miejskie stanowią najmniej poznaną grupę gleb na terenach Polski. W systematyce zostały sklasyfikowane, jako dział gleb antropogenicznych [11]. Z kolei, trawniki są podstawowym elementem terenów zieleni w miastach, są najprostszym i najbardziej naturalnym pokryciem powierzchni gleby. Trawy odgrywają ważną rolę jako gatunki pionierskie, w zasiedlaniu terenów trudnych. W rekultywacji tworzą okrywę ochronną, przerastają i stabilizują podłoże, oczyszczają powietrze, ograniczają pylenie gruntów, dezaktywują metale ciężkie oraz pochłaniają wiele toksyn. Ponadto, rola trawników związana jest z wiązaniem dwutlenku węgla w procesie fotosyntezy, wydzielaniem tlenu czy poprawie wilgotności powietrza oraz łagodzenia amplitud temperatury [12]. Aby zapewnić odpowiednie warunki do wzrostu traw, należy zadbać o odpowiednie właściwości gleb. Wciąż rozwijający się

przemysł, transport komunikacyjny są zagrożeniami, które sprawiają, że gleby miejskie wymagają zabiegów ochronnych ze względu na postępującą degradację chemiczną gleb, która prowadzi do trwałego i postępującego pogarszania ich właściwości. Ochrona gleb miejskich nie może ograniczać się tylko do ich utrzymania, lecz musi prowadzić do poprawy ich właściwości, które mogą zagwarantować pełnienie funkcji takich jak produkcja biomasy zdolnej do produkcji tlenu jak i pochłaniania szeregu szkodliwych substancji zawartych w powietrzu [13, 14].

1.1. Osady ściekowe jako nawóz pod trawy gazonowe

Osad ściekowy jest to organiczno-mineralna faza stała, wyodrębniona ze ścieków na skutek ich oczyszczania. Jego pochodzenie zależy od rodzaju oczyszczanych ścieków. Wyróżnia się m. in. osad z oczyszczalni ścieków komunalnych, komunalno-przemysłowych, a także przemysłowych oraz osad ze stacji uzdatniania wody. Główne cechy osadu są uzależnione od składu chemicznego suchej masy, ilości substancji organicznych i mineralnych w nim zawartych, a także związków azotowych i uwodnienia. Charakteryzuje się one również niejednorodną zawartością metali ciężkich, urozmaiconym stopniem zagrożenia zależnym od jego rodzaju oraz najczęściej niedużymi zawartościami substancji niebezpiecznych. Największe zagrożenie występuje w przypadku osadów surowych, najmniejsze w przypadku osadów ustabilizowanych i higienizowanych [15]. W osadach ściekowych znajduje się wiele mikroorganizmów, w tym drobnoustrojów, które dostają się do ścieków z organizmów ludzkich i zwierzęcych. Ich ilość w osadach oraz oczyszczalniach uzależniona jest od technologii

oczyszczania ścieków. Pochodzenie osadu stanowi nadrzędną rolę w kształtowaniu jego cech [16].

Czynniki, które wpływają na kształtowanie składu i właściwości osadów ściekowych to rodzaj sieci kanalizacyjnej, ilość i jakość ścieków dopływających do kanalizacji, wielkość ładunku ich zanieczyszczeń, ilość i jakość ścieków pochodzących z przemysłu, sposoby przeróbki, parametry energetyczne [17].

Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 6 lutego 2015 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych [18], osady ściekowe mogą być stosowane:

- w rolnictwie do produkcji wszystkich płodów rolnych wprowadzanych do obrotu handlowego łącznie z uprawami przeznaczonymi na produkcję pasz,
- do rekultywacji terenów, w tym gruntów na cele rolne,
- w celu dostosowania gruntów do określonych potrzeb, o ile wynikają one z planów gospodarki odpadami, planów zagospodarowania przestrzennego lub decyzji o warunkach zabudowy i zagospodarowania terenu,
- do uprawy roślin przeznaczonych do produkcji kompostu,
- do uprawy roślin, które nie są przeznaczone do spożycia lub na pasze.

Osady ściekowe wprowadzane do gleby są źródłem wielu składników pokarmowych dla roślin, takich jak makro- i mikroskładniki, niezbędne do poprawy warunków glebowych oraz wzrostu roślin, wpływają korzystnie na procesy glebotwórcze. Ze względu na dużą zawartość materii organicznej w osadzie (około 50–60% s.m.), możliwa jest poprawa właściwości fizycznych gleby takich jak: napowietrzenie gleby czy jej wodochłonności, przyczyniając się do poprawy ogólnej

aktywności mikrobiologicznej środowiska glebowego, poprawy respiracji i aktywności enzymatycznej, pojemności sorpcyjnej czy żyzności [9, 19]. Zgodnie z Rozporządzeniem [18], dopuszczalna dawka komunalnych osadów ściekowych jest uzależniona od rodzaju gruntu, sposobu jego użytkowania, jakości wprowadzanych osadów, oraz zapotrzebowanie roślin na pierwiastki takie jak: fosfor i azot.

Według Fukas-Płonki [17], jeżeli chodzi o pierwiastki takie jak azot, jego wartość w osadach ściekowych wynosi w granicach od 1,4 do 5% suchej masy, jest to zbliżona wartość do jego zawartości w gnojowicy oraz wyższa niż w oborniku. Pierwiastek ten decyduje o nawozowej przydatności osadów. Natomiast wartość fosforu waha się w granicach 0,8-8% suchej masy i jest porównywalna z zawartością tego składnika w nawozach naturalnych. Potas wynosi od 0,1 do 0,6% suchej masy. Z reguły osady ściekowe są ubogie w potas, jego zawartość jest niższa niż w oborniku i gnojowicy. W przeliczeniu na nieorganiczny związek chemiczny- tlenek potasu, osady zawierają od 0,1-0,4% suchej masy.

Należy pamiętać, że osady ściekowe oprócz korzystnych właściwości nawozowych mogą zawierać niebezpieczne związki organiczne i nieorganiczne, może powodować zmiany w żyzności gleb oraz obniżać wielkość i jakość plonów roślin [20]. Substancje szkodliwe występujące w osadach ściekowych z miejskich oczyszczalni ścieków to między innymi: metale ciężkie, pochodzące ze ścieków przemysłowych oraz spływów powierzchniowych. Nie zawsze muszą one blokować przebieg procesów biologicznego oczyszczania, część z nich jest potrzebna do życia roślin i zwierząt, jednak w wyższych stężeniach mogą być toksyczne i niebezpieczne [21]. Zanieczyszczenia organiczne to przede wszystkim wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne

(WWA), polichlorowane bifenyle (PCB), czy też środki powierzchniowo czynne. Głównym źródłem tych substancji są przede wszystkim: ścieki przemysłowe, ścieki bytowo-gospodarcze oraz ścieki deszczowe z gruntów rolniczych, na których stosowano pestycydy [8]. Oprócz zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych w osadach ściekowych występują organizmy chorobotwórcze, do których należą: bakterie, wirusy, grzyby, pierwotniaki pasożytnicze. Obecność i liczba organizmów chorobotwórczych w osadach ściekowych jest uzależniona od rodzaju osadu wytwarzanego w procesie oczyszczania ścieków oraz od lokalnych warunków, przede wszystkim od stanu zdrowia populacji mieszkańców na danym terenie [22].

Błaszczyk [23] analizując strategię oczyszczania ścieków w Polsce zaakcentował kolejność działań w zakresie podstawowych metod unieszkodliwiania osadów, w kolejności: maksymalne przyrodnicze wykorzystanie, odprowadzanie na składowiska i w ostateczności spalanie.

Przyrodnicze wykorzystanie osadów jest jedną z najlepszych metod wykorzystania komunalnych osadów ściekowych. Z uwagi na bogactwo składników nawozowych, korzystne właściwości próchnicotwórcze, powinno się dążyć do przywrócenia tych składników do środowiska, szczególnie w sytuacji kiedy coraz częściej obserwuje się deficyt substancji organicznej w glebie [24]. Jak zauważyli Bień i in. [25] dla dużych oczyszczalni droga do rolniczego wykorzystania jest praktycznie zamknięta. Wynika to z nieodpowiednich właściwości fizyczno-chemicznych osadów, głównie ponadnormatywnych stężeń metali ciężkich oraz zagrożeń sanitarnych. Dlatego realnym jest

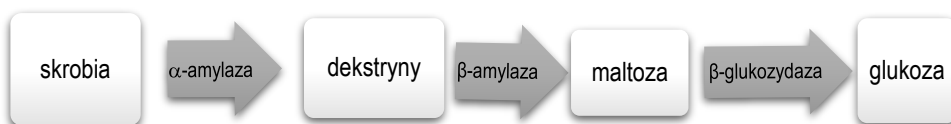
wykorzystanie osadu do celów rekultywacyjnych terenów zdegradowanych, takich jak gleby miejskie.

1.2. Charakterystyka bakterii amylolitycznych i celulolitycznych

Do procesów metabolicznych gleby, na które wpływ mają bakterie amylolityczne i celulolityczne należą między innymi przemiany węgla. Rocznie rośliny lądowe asymilują $2,5 \times 10^{10}$ ton węgla. Bakterie prowadzą mineralizację organicznych jego połączeń, prowadząc do rozłożenia związków naturalnych i syntetycznych, w tym pestycydów i detergentów. Związki węgla częściowo wracają do atmosfery w postaci produktu oddychania czyli dwutlenku węgla [26].

Skrobia, która jest źródłem węgla i energii dla bakterii amylolitycznych, a także substancją zapasową roślin, gromadzi się głównie w ich nasionach, owocach i liściach. Skrobia w glebie pod wpływem bakterii znika z niej szybciej niż hemiceluloza, ale wolniej niż glukoza. Ponadto może ulec fermentacji, w konsekwencji prowadzi do powstania kwasu mlekowego, masłowego i innych. Enzymy bakterii amylolitycznych α -amylaza oraz β -amylaza działają na skrobię i w wyniku tego, ulega ona rozbićciu na dwucukier, maltozę. Następnie powstaje glukoza, produkt rozkładu maltozy pod wpływem α -glukazydazy, która jest łatwo pobierana przez drobnoustroje i służy im jako źródło węgla i energii [27] (rys. 2). Ponadto, α -amylaza pełni funkcję katalizatora rozszczepienia wiązań α -1,4 glikozydowych pomiędzy cząsteczkami glukozy w skrobi i glikogenu. Natomiast β -amylaza, która hydrolizuje co drugie wiązanie α -1,4 glikozydowe, przy czym odrywa jednostki β -maltozy. W mieszaninie redukcyjnej tego enzymu następuje szybki przyrost redukcyjności oraz spadek lepkości

[28]. Bakterie amylolityczne rozkładają również glikogen, jest on bardzo podobny do amylopektyny, aczkolwiek jego łańcuchy są zazwyczaj krótsze, i posiadają więcej rozgałęzień. Bakterie, które posiadają zdolność rozkładu skrobi i glikogenu to między innymi: *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Clostridium*, *Bacteroides*. Do procesu dochodzi tylko i wyłącznie dzięki enzymom amylolitycznym zawartym w bakteriach [29].



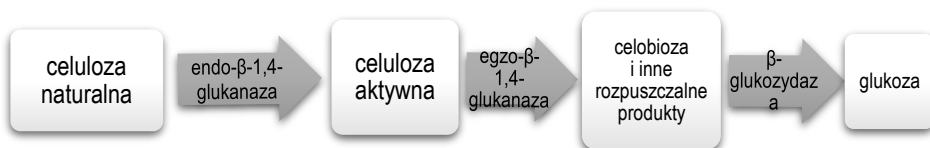
Rysunek 2. Schemat enzymatycznego rozkładu skrobi

Źródło: Opracowanie własne na podstawie [2]

Celuloza jest substancją wielkocząsteczkową, utworzoną z około 14 tysięcy spolimeryzowanych jednostek glukozy połączonych wiązaniami β -1,4-glikozydowymi. Należy do trudno rozkładalnych wielocukrów, gromadzących się w środowisku w postaci biomasy roślinnej. Zdolność hydrolizy celulozy, która związana jest z wytwarzaniem enzymów celulolitycznych, została wykształcona równolegle przez różne grupy organizmów należących do bakterii, grzybów, a nawet bezkręgowców [2, 4].

Za mineralizację celulozy odpowiedzialne są tzw. mikroorganizmy celulolityczne, które produkują kompleks enzymatyczny zwany celulazą. W skład kompleksu wchodzi trzy rodzaje enzymów: celulazy (endo- β -1,4-glukanazy) hydrolizujące wiązania β -1,4-glikozydowe w łańcuchu celulozy, egzo- β -1,4-glukanazy, odszczepiające jednostki celobiozy lub glukozy od nieredukujących końców celulozy, β -glukozydaza (celobiaza), która katalizuje reakcję

rozkładu celobiozy do dwóch cząsteczek glukozy i odszczepia cząsteczki glukozy od nieredukujących końców celooligosacharydów [rys. 3] [30].



Rysunek 3. Schemat enzymatycznego rozkładu celulozy

Źródło: Opracowanie własne na podstawie [30]

Glukoza, jako produkt rozpadu celulozy może być przyswajana przez komórkę i wykorzystana jako substrat w wewnątrzkomórkowych procesach metabolicznych. W warunkach tlenowych celuloza jest rozkładana przez grzyby z rodzajów: *Chaetomium*, *Fusarium*, *Aspergillus*, *Penicillium*, *Rhizopus*. Po wstępnym rozluźnieniu materiału, w dalszych przemianach biorą udział m.in. bakterie z rodzajów: *Cytophaga*, *Sporocytophaga*, *Cellulomonas* oraz promieniowce: *Streptomyces cellulosa*, *S. sporangium*, *Micromonospora chalybeata*. W warunkach beztlenowych celuloza jest rozkładana przez bakterie z rodzaju *Clostridium* [31].

Celem pracy było określenie wpływu stosowania granulatu na bazie osadu ściekowego na liczebność bakterii amylolitycznych i celulolitycznych w strefie ryzosferowej traw rosnących w warunkach miejskich.

2. Materiały i metody

2.1. Założenie doświadczenia w warunkach polowych

Założono dwa doświadczenia zlokalizowane na trawnikach wzdłuż ciągów komunikacyjnych Białegostoku: przy ul. Popiełuszki i Hetmańskiej. Każda powierzchnia doświadczalna o powierzchni 90 m^2 została podzielona na 18 poletek o powierzchni 5 m^2 każde. Czynnikiem w doświadczeniu były: 2 dawki osadu ściekowego i kontrola, oraz lokalizacja powierzchni doświadczalnych.

Powierzchnia doświadczalna przy ul. Hetmańskiej zlokalizowana jest w pasie międzyulicznym pomiędzy rondem Gen. Augusta Emilia Fieldorfa „Nila”, a zakładem PKP Energetyka Zakład Wschodni, jadąc w kierunku osiedla Zielone Wzgórze. Powierzchnia badawcza przy ul. Popiełuszki znajduje się w pasie międzyulicznym w odległości około 50 m od ronda Gen. Augusta Emilia Fieldorfa „Nila”, w kierunku Galeria Zielone Wzgórze przy osiedlu Leśna Dolina i Słoneczny Stok (Fot. 1). Natężenie ruchu ulicznego przy ul. Hetmańskiej wynosi 1169 pojazdów/h, natomiast przy ul. Popiełuszki – 2320 pojazdów/h.

Zastosowany komunalny osad ściekowy „Granbial” został wytworzony na terenie Oczyszczalni Ścieków w Białymstoku. Osad ściekowy był ustabilizowany i miał postać granulatu. Do nawożenia obiektów badawczych zastosowano 2 dawki osadu: 14,5 i 29 t/ha s.m.. Założono również obiekty kontrolne bez dodatku osadu. Osad zastosowano jesienią 2014 roku. Osad ściekowy spełniał wymagania ujęte w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 13 lipca 2010 roku w sprawie komunalnych osadów ściekowych [32] w przypadku stosowania osadów na cele nierolne [tab. 1].

Tabela 1. Właściwości komunalnego osadu ściekowego na bazie osadu ściekowego „Granbial” pochodzącego z Miejskiej Oczyszczalni ścieków w Białymstoku

Parametr	Zawartość metali ciężkich						
	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	Hg	Cr
Zawartość metali ciężkich w osadzie ściekowym	<1,25	198	30,01	26,0	1045	0,95	76,6
Dopuszczalna zawartość metali ciężkich w osadach stosowanych do rekultywacji gleb nieronych [Rozporządzenie] [32]	25	1200	400	1000	3500	20	1000
Pozostałe wskaźniki oznaczone w osadzie ściekowym							
pH	8,2	Sucha masa (%)					81,7
Azot ogólny (% s.m.)	4,62	Wapń (% s.m.)					3,79
Azot amonowy (% s.m.)	0,18	Magnez (% s.m.)					0,57
Obecność bakterii c z rodzaju <i>Salmonella</i> w 100 g osadu	n.i.*	Liczba żywych jaj pasożytów <i>Ascaris sp.</i> , <i>Trichuris sp.</i> , <i>Toxocara sp.</i>					n.i

Źródło: Dane uzyskane z Wodociągów Białostockich Sp. Z o.o.;* n.i. - nie wyizolowano

W eksperymencie wykorzystano mieszankę traw gazonowych ROADSIDE o składzie: kostrzewa czerwona (rozłogowa) BARUSTIC 52% (DK), kostrzewa czerwona (kępowa) BARDIVA 5% (BE), kostrzewa czerwona (kępowa) BARDIVA 6% (NL), życica trwała BARMEDIA 32% (NZ), wiechlina łąkowa BARON 5% (NL). Wybór mieszanek traw gazonowych został dokonany w oparciu o skład gatunkowy. Wybrano mieszankę traw, która w swoim składzie miały gatunki o wysokich zdolnościach krzewienia i tworzenia zwartej darni, wysokiej odporności na suszę, zanieczyszczenia, patogeny i choroby oraz wykazujące trwałość

i zdolność do szybkiej regeneracji. Mieszanekę wysiano wiosną 2015 r. (tuż przed okresem wegetacji), kierując się normą wysiewu 1 kg/30 m².



a)



b)

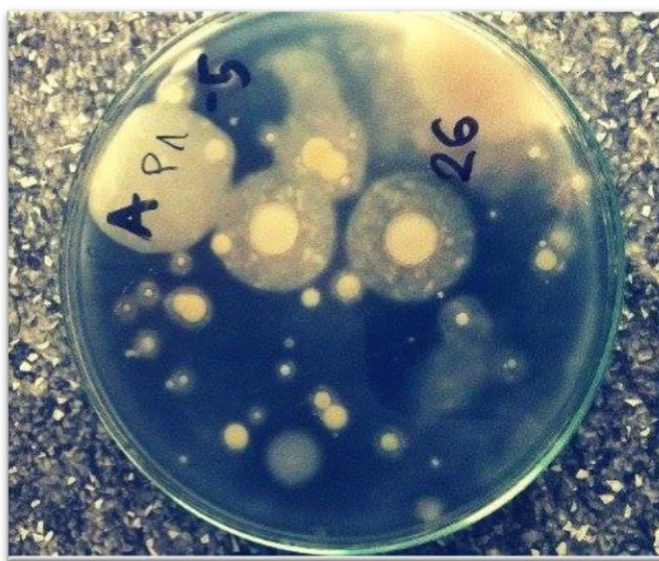
Rysunek 4. Powierzchnie doświadczalne przy a) ul. Popieluszki i b) ul. Hetmańskiej w Białymstoku

Źródło: zdjęcia wykonane przez inż. Anetę Laszczkowską

2.2. Pobór i przygotowanie próbek oraz oznaczenie liczebności bakterii amylolitycznych i celulolitycznych w strefie ryzosferowej traw

Próbki gleby ze strefy ryzosferowej pobrano dwukrotnie w okresie sezonu wegetacyjnego 2015 r.: w lipcu i we wrześniu. Pobrano próbki korzeni roślin razem z przylegającą do nich glebą, z każdego poletka z przynajmniej 3 miejsc. Następnie próbki z poszczególnych kombinacji wymieszano przez co uzyskano próbkę średnią. Odważono 5g korzeni wraz z glebą, przylegającą do nich i zawieszono w 45 ml jałowego płynu fizjologicznego. Próbki poddano wytrząsaniu przez 10 minut, w celu wypłukania komórek drobnoustrojów z cząstek gleby i korzeni. Próbki pozostawiono do momentu, gdy ziarenka i korzenie osiadą na dnie kolbki, otrzymując nad osadem płyn stanowiący zawiesinę drobnoustrojów rozcieńczoną dziesięciokrotnie. Wykonano kolejne dziesięciokrotne rozcieńczenia od 10^{-1} do 10^{-5} .

Do oznaczenia bakterii amylolitycznych zastosowano podłoże ze skrobią [33] o składzie (na 1000 ml): agar wzbogacony – 25 g, skrobia – 20 g. Podłoże rozlano na jałowe płytki Pertiego, a po ich zastygnięciu wysuszono. Następnie wykonano posiewy metodą płytek tartych w trzech powtórzeniach. Posiewy inkubowano przez 96 godzin w temperaturze 27°C. Po inkubacji podłoże z hodowlą zalano płynem Lugola i po kilku minutach policzono ilość kolonii, wokół których wystąpiła żółta strefa. Barwa granatowa świadczyła o braku rozkładu skrobi (fot. 2).



Rysunek 5. Kolonie bakterii amylolitycznych, wokół których powstała żółta strefa

Źródło: Zdjęcia wykonane przez inż. Anetę Laszczkowską

Do oznaczenia bakterii celulolitycznych zastosowano podłoże Hutchinsona [33] o składzie (na 1000 ml): 1 g K_2HPO_4 , 0,1 g $CaCl_2 \times 6 H_2O$, 0,3 g $MgSO_4 \times 7 H_2O$, 0,1 g NaCl, 0,01 g $FeCl_3 \times 6 H_2O$, 2,5 g $NaNO_3$. Przygotowane podłoże rozlano cienką warstwą do probówek (na wysokość do 1 cm) i włożono do każdej z nich paski bibuły filtracyjnej. Pożywkę sterylizowano w autoklawie przez 20 min.

Zastosowano system posiewów 3x10, 3x1 i 3x0,1 cm³ dla oznaczenia NPL (najbardziej prawdopodobnej liczby bakterii). Wysiane bakterie hodowano w temperaturze 25-27°C przez 8-14 dni. O obecności bakterii celulolitycznych świadczył rozkład bibuły filtracyjnej na granicy płynu i powietrza. NPL odczytano z odpowiednich tabel McGrady'ego.

Wyniki dla liczby bakterii amylolitycznych i celulolitycznych podano w przeliczeniu na 1 g suchej masy gleby i korzeni.

2.3. Analiza statystyczna

Wpływ wybranych właściwości gleby na liczebność bakterii amylolitycznych i celulolitycznych oceniono stosując analizę korelacji Pearsona przy poziomie istotności $p < 0,05$.

Wpływ nawożenia osadem ściekowym, lokalizacji oraz terminu poboru prób określono stosując trójczynnikową analizę wariancji MANOVA. Różnice istotne statystycznie oceniono testem Tukey'a przy poziomie istotności $\alpha = 0,05$ stosując pakiet STATISTICA 12.

3. Wyniki badań i dyskusja

Badane gleby miejskie charakteryzowały się pH w zakresie od 7,05 dla obiektów z podwójną dawką osadów do 7,48 dla gleb z obiektów z dawką 14,5 t/ha s.m. (tabela 2). Odczyn obojętny i zasadowy jest typowy dla gleb miejskich. Gleby te są najczęściej tworzone z domieszek gruzowo-wapiennych, ich wysoki odczyn może być także spowodowany opadem pyłów alkalicznych [12]. Zawartość substancji organicznej w badanych glebach wynosiła od 3,83 do 6,93% dla obiektów kontrolnych, 5,66 do 7,65% dla gleb z pojedynczą dawką

osadu oraz od 6,16 do 11,26% dla gleb z podwójną dawką osadu ściekowego.

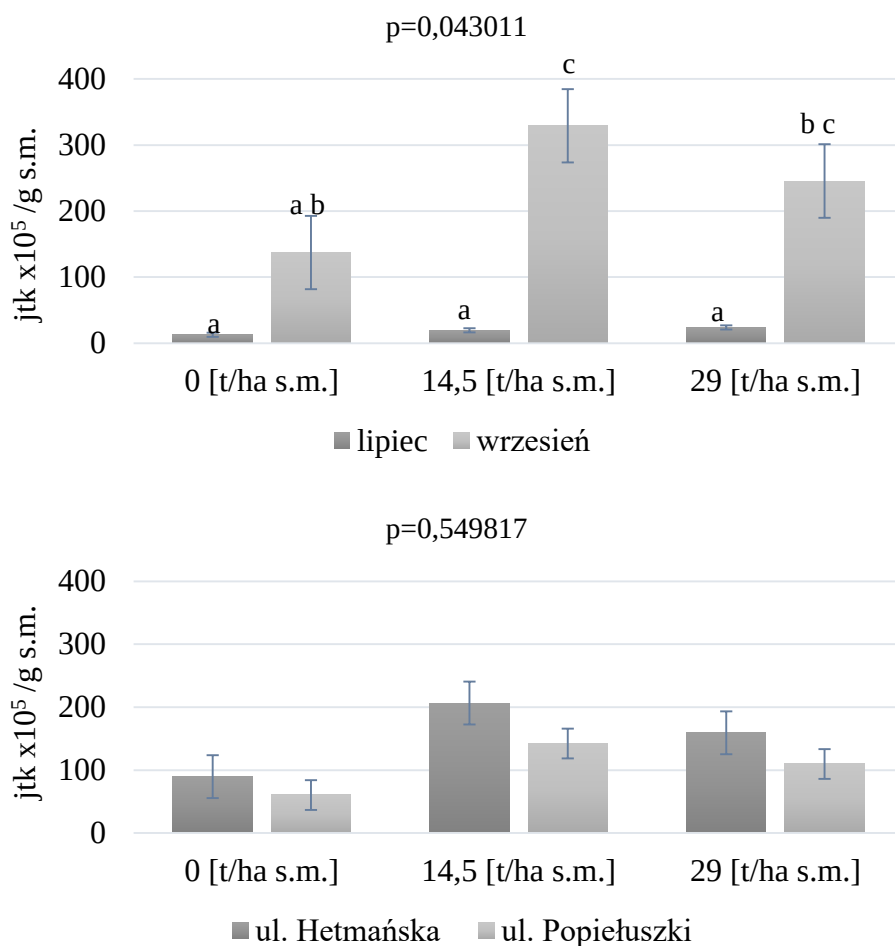
Tabela 2. Wybrane właściwości gleb przy ul. Hetmańskiej i Popieluszki w zależności od dawki granulatu na bazie komunalnego osadu ściekowego (n=12)

Dawka osadu ściekowego [t/ha s.m.]		Ph _{h2o}	Substancja organiczna [%]
0,0	Min-max	7,10-7,45	3,83-6,93
	Średnia	-	5,39
14,5	Min-max	7,18-7,48	5,66-7,65
	Średnia	-	6,58
29,0	Min-max	7,05-7,41	6,16-11,26
	Średnia	-	8,28

Źródło: Opracowanie własne

Uzyskane wyniki wskazują, że aplikacja do gleby granulatu na bazie osadu ściekowego wpłynęła na ilość bakterii amylolitycznych w strefie ryzosferowej. Stwierdzono istotne różnice w liczebności tych bakterii w zależności od terminu poboru i dawki osadu ściekowego (rys. 4). Najniższa ilość bakterii amylolitycznych wystąpiła w próbkach pobranych w lipcu z poletek kontrolnych ($12,84 \times 10^5$ jtk/g s.m. gleby i korzeni), natomiast najwyższa we wrześniu z obiektów z pojedynczą dawką osadu ($329,25 \times 10^5$ jtk/g s.m.). W próbkach pobranych w lipcu, przy zastosowaniu pojedynczej dawki osadu (14,5 t/ha s.m.) zaobserwowano wzrost ich liczebności o ok. 53% w stosunku do obiektów kontrolnych, natomiast przy zastosowaniu dawki podwójnej – o ok. 85% w stosunku do kontroli. W próbkach z września, liczba bakterii amylolitycznych z obiektów z pojedynczą dawką była prawie 1,5

razy większa niż w kontrolnych, natomiast w przypadku dawki pojedynczej, o ok. 80%. Biorąc pod uwagę termin poboru próbek, znacznie wyższą średnią liczbę bakterii amylolitycznych uzyskano w próbkach pobranych pod koniec okresu wegetacyjnego (we wrześniu).

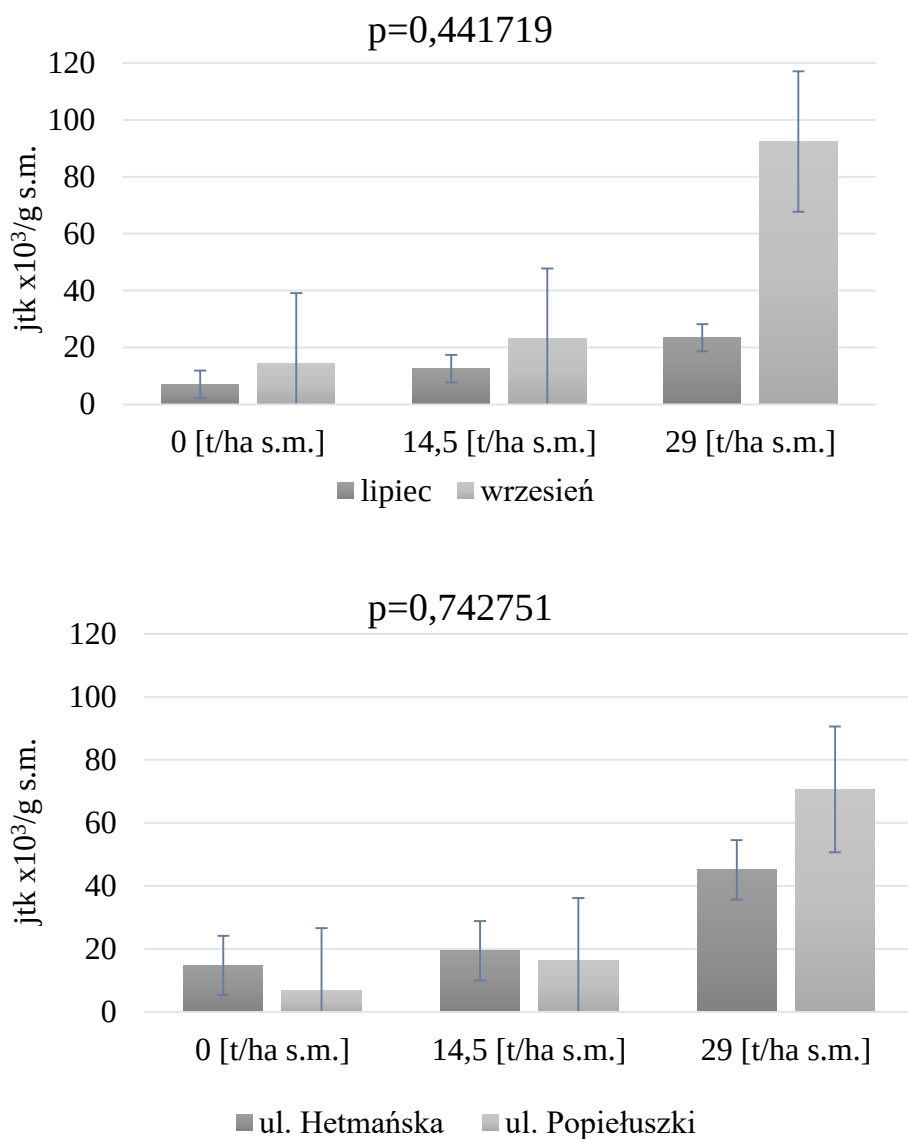


Rysunek 6. Średnia liczba bakterii amylolitycznych w strefie ryzosferowej traw w zależności od dawki osadu ściekowego oraz terminu oraz miejsca poboru (słupki oznaczone tymi samymi literami oznaczają różnice nieistotne przy $p < 0,05$; słupki błędów oznaczają błąd standardowy)

Źródło: Opracowanie własne

Stwierdzono zróżnicowaną liczebność bakterii amylolitycznych w zależności od dawki osadu i położenia powierzchni doświadczalnych, lecz różnice te nie były istotne statystycznie (rys 4.). Najmniejszą liczbę tych bakterii odnotowano w próbkach pobranych z poletek kontrolnych przy ul. Popiełuszki ($60,53 \times 10^5$ jtk/g s.m.), natomiast największą w próbkach z dawką pojedynczą przy ul. Hetmańskiej ($206,62 \times 10^5$ jtk/g s.m.).

Jeśli chodzi o bakterie celulolityczne, ich liczba była zróżnicowana w zależności od zastosowanej dawki i terminu poboru oraz dawki i położenia powierzchni badawczych, jednak różnice te nie były istotne statystycznie (rys. 5). Biorąc pod uwagę dawkę osadu i termin poboru próbek, najniższą liczbę bakterii celulolitycznych zaobserwowano na obiektach kontrolnych w lipcu ($7,04 \times 10^3$ jtk/g s.m.), natomiast najwyższą na obiektach z dawką 29 t/ha we wrześniu ($92,39 \times 10^3$ jtk/g s.m.). W próbkach pobranych w lipcu z obiektów z dawką osadu 14,5 t/ha odnotowano wzrost liczebności omawianych bakterii o prawie 80% w stosunku do kontroli, natomiast z dawką podwójną prawie 250%. We wrześniu odnotowano wzrost liczby tych bakterii na obiektach z dawką pojedynczą o ok. 60% w porównaniu do kontroli, natomiast przy dawce podwójnej – ok. 6-okrotny.



Rysunek 7. Średnia liczba bakterii celulołitycznych w strefie ryzosferowej traw w zależności od dawki osadu ściekowego oraz terminu oraz miejsca poboru (słupki błędów oznaczają błąd standardowy)

Źródło: Opracowanie własne

Biorąc pod uwagę położenie powierzchni doświadczalnych oraz dawkę osadu, największą liczbę bakterii celulolitycznych stwierdzono na poletkach z podwójną dawką osadów ściekowych przy ul. Popiełuszki ($70,66 \times 10^3$ jtk/g s.m.), natomiast najmniejszą na obiektach kontrolnych przy ul. Popiełuszki ($6,69 \times 10^3$ jtk/g s.m.) (rys. 5).

Tabela 3. Współczynniki korelacji Pearsona pomiędzy liczebnością bakterii amylolitycznych i celulolitycznych a wybranymi właściwościami gleb

Zmienne zależne	pH _{H2O}	Substancja organiczna [%]
Bakterie amylolityczne	0,21	-0,15
Bakterie celulolityczne	-0,01	0,19

Źródło: Opracowanie własne

Jak wskazują Joniec i Furczak [34], dodanie osadu ściekowego do gleby może powodować wzmożenie aktywności mikrobiologicznej gleby i intensyfikować rozwój mikroorganizmów w strefie ryzosferowej. Potwierdzają to badania własne, gdzie stwierdzono korzystny wpływ osadu ściekowego na rozwój bakterii amylolitycznych i celulolitycznych. Ponadto, liczebność drobnoustrojów w glebie może zależeć od innych czynników tj. pH gleby, stosunków wodno-powietrznych, zawartości materii organicznej, jak również od temperatury otoczenia. Nie potwierdzają tego badania własne, o czym świadczy wykonana analiza korelacji pomiędzy liczebnością badanych mikroorganizmów a odczynem gleby i zawartością substancji organicznej. Uzyskano współczynniki korelacji o słabej sile i nieistotne statystycznie przy $p < 0,05$ (tab. 3). Według Kwaśnej [26], pH jest jednym z najważniejszych parametrów fizykochemicznych, ponieważ wpływa znacząco na rozwój drobnoustrojów. Biologiczne procesy zachodzące w komórkach bakteryjnych, występują przy odczynie zbliżonym do obojętnego [23].

Skład gleby, szczególnie występowanie w niej substancji organicznej jest kolejnym czynnikiem oddziałującym na rozwój badanych bakterii, które wykorzystują ją do wtórnej syntezy [35]. Drobnoustroje rozmnażają się i przerabiają materię organiczną tworząc biomasę własnych komórek, a także gromadzą substraty potrzebne do uzupełnienia zapasów substancji organicznej gleby, stanowiącej jej próchnicę [36].

Walczak i in. [37], donoszą, że temperatura reguluje wszystkie czynności życiowe bakterii. Wpływa ona bezpośrednio na aktywność enzymów, szybkość wzrostu, skład chemiczny komórek oraz wymagania pokarmowe, a także pośrednio reguluje rozpuszczalność cząstek wewnątrzkomórkowych, transport jonów, dyfuzję substancji chemicznych i zmianę właściwości osmotycznych błon komórkowych. W badaniach własnych, także można było zaobserwować wpływ temperatury na rozwój bakterii. W drugim terminie badań (we wrześniu), ich liczba była większa niż w pierwszym terminie (w lipcu). Dotyczyło to nie tylko obiektów nawożonych osadem ściekowym ale także kontrolnych. Uzależnione to było prawdopodobnie od wysokich temperatur oraz suszy, które wystąpiły w okresie letnim (tab. 4). Szczególnie wrażliwe na działanie temperatury są białka, układy enzymatyczne oraz błony biologiczne budujące ciało bakterii [38] Szember [39], twierdzi, że woda ma ogromne znaczenie na liczebność bakterii, nie rozwijają się one przy mniejszej wilgotności niż 30% zawartości wody. Bakterie te, są wrażliwe na wysychanie środowiska, nawet nieznaczne ilości wody poniżej wartości optymalnej prowadzą do zahamowania ich rozwoju, co potwierdzają badania własne.

Tabela 4. Miesięczna średnia temperatura powietrza oraz sumy opadów w okresie wegetacyjnym 2015 r.

Miesiąc	Średnia temperatura powietrza [°C]	Suma opadów [mm]
Kwiecień	8,4	39,7
Maj	13,0	98,5
Czerwiec	17,7	28,1
Lipiec	19,4	56,4
Sierpień	22,5	4,5
Wrzesień	15,4	33,4
Październik	7,1	33,1

Źródło: Stacja meteorologiczna Politechniki Białostockiej

Zaobserwowane zmiany liczebności bakterii w glebie w zależności od terminu poboru próbek, mogą być spowodowane również podatnością substancji organicznej na rozkład mikrobiologiczny i związanym z tym tempem rozkładu substancji organicznej zawartej w granulowanym osadzie ściekowym. Mineralizacja osadu ściekowego w formie granulowanej zachodzi mniej intensywniej niż w przypadku stosowania osadu ściekowego bez przeróbki termicznej, o czym donosi Wiater i inni [10]. Może to jednocześnie powodować stopniowy rozwój mikroorganizmów biorących udział w przemianach związków bezazotowych. Jak donosi Kiliszczuk i Russel [4], przykładowo celuloza jako substrat do rozkładu dla bakterii celulolitycznych, jest trudno rozkładalnym wielocukrem, w której przemianie bierze udział wiele grup mikroorganizmów i kilka grup enzymów. Ponadto, aktywność badanych bakterii może być uzależniona od zanieczyszczeń takich jak metale ciężkie czy zanieczyszczenia organiczne, które mogą występować na terenach miejskich i być zależne od natężenia ruchu komunikacyjnego

i przemysłu, oraz uwalniać się z osadów ściekowych. Niektóre metale, nawet w minimalnym stężeniu działają silnie bakteriobójczo na rozwój drobnoustrojów. Największe działanie na zahamowanie ich wzrostu posiadają m.in. kadm, rtęć, arsen czy miedź [39]. Gondek [40] wskazuje, iż dostępność mikro- i makroskładników z osadów ściekowych jest funkcją panujących w okresie wegetacji warunków klimatycznych, dawki zastosowanego osadu ściekowego oraz wartości stosunku C:N.

4. Wnioski

1. Osad ściekowy, ze względu na swoje właściwości i skład chemiczny działał stymulująco na rozwój bakterii zarówno amylolitycznych i celulolitycznych co świadczy, że osad ściekowy jest źródłem związków bezaazotowych.
2. Stwierdzono różnice w liczebności bakterii amylolitycznych i celulolitycznych w zależności od terminu poboru i dawki osadu ściekowego. Najniższa ilość bakterii amylolitycznych jak i celulolitycznych wystąpiła w próbkach pobranych w lipcu z poletek kontrolnych, natomiast najwyższa, w przypadku amylolitycznych – we wrześniu z obiektów z pojedynczą dawką osadu, natomiast celulolitycznych – we wrześniu na obiektach z podwójną dawką osadów.
3. Stwierdzono zróżnicowaną liczebność bakterii amylolitycznych oraz celulolitycznych w zależności od dawki osadu i położenia powierzchni doświadczalnych, lecz różnice te nie były istotne statystycznie.
4. Właściwości gleby takie jak pH i zawartość substancji organicznej nie wpłynęły na liczebność badanych mikroorganizmów.

5. Zaobserwowane sezonowe zmiany liczebności bakterii w glebie mogły być wynikiem warunków atmosferycznych oraz wynikać z tempa rozkładu substancji organicznej zawartej w granulowanym osadzie ściekowym.

Praca została sfinansowana z pracy statutowej S/WBiŚ/3/2015
oraz z pracy własnej MB/WBiŚ/14/2014.

Literatura:

1. http://www.dbc.wroc.pl/Content/1016/Podstawy_mikrobiologii.pdf [dostęp: 05.03.2016].
2. Galimska-Stypa R., Małachowska-Jutcz A., Mrozowska J., Zabłocka-Godlewska, E.: *Laboratorium z mikrobiologii ogólnej i środowiskowej*. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 1999.
3. Kucharski J., Wyszowska J., Nowak G., Harms H.: *Activity of enzymes in soil treated with sewage sludge*, Polish Journal of Soil Science, Vol. 33, No. 1, 2000, str. 29-32.
4. Kiliszczuk A., Russel S.: *Izolacja i charakterystyka wzrostu celulolitycznych bakterii z gatunku Luteimonas composti*, [w:] Interdyscyplinarne zagadnienia w inżynierii i ochronie środowiska: pod red. Teodory M. Traczewskiej, tom 3, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2013, str. 269-275.
5. Borioug M., Gimbert F., Alaoui-Sehmer L., Benbrahim M., Aleya L., Alaoui-Sosse B.: *Sewage sludge application in a plantation: Effects on trace metal transfer in soil-plant-snail continuum*. Science of the Total Environment, 502, 2015, str. 309-314.

6. <http://stat.gov.pl/obszary-tematyczne/srodowisko-energia/srodowisko/ochrona-srodowiska-2015,1,16.html>
[dostęp: 05.03.2016].
7. Napora A., Grobelak A.: *Wpływ osadów ściekowych na aktywność mikrobiologiczną i biochemiczną gleby*, Inżynieria i Ochrona Środowiska, t. 17, nr 4, 2014, str. 619-630.
8. 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, t 4, pod red. Teodory M. Traczewskiej i B. Kaźmierczaka, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2014, str. 1014-1023.
9. Siuta J.: *Uwarunkowania i sposoby przyrodniczego użytkowania osadów ściekowych*, Inżynieria Ekologiczna: Rekultywacyjne i nawozowe użytkowanie odpadów organicznych, Nr. 9, 2000, 2017–42.
10. Wiater, J. Łukowski, A. Fitko, H., Stelmach, S., Sobolewski, A., Figa, J.: *Wstępne badania aplikacyjne granulowanych nawozów organiczno-mineralnych na bazie osadów ściekowych*, Zeszyty Naukowe Politechniki Białostockiej. Inżynieria Środowiska, z. 16, t. 2, 2003, str. 233-237.
11. Niedbała M., Smolińska B., Król K.: *Zanieczyszczenia gleb miejskich miasta Łodzi wybranymi pierwiastkami śladowymi*, Zeszyty Naukowe Politechniki Łódzkiej. Chemia Spożywcza i Biotechnologia, 74, 2010, str. 29-38.
12. Wysocki C., Stawicka J.: *Trawy na terenach zurbanizowanych*, Łąkarstwo 8, 2005, str. 227-236.

13. Błochowiak A., Grzebisz W., Potarzycki J.: *Ocena stanu geochemicznego gleb i gruntów Poznania*, [w:] Środowisko naturalne miasta Poznania – Urząd Miejski w Poznaniu, Wydział Ochrony Środowiska, 1999, str. 107-122.
14. Czaja M., Kołton A., Baran A.: *Właściwości chemiczne gleb z terenów miejskich na początku okresu wegetacyjnego*. Logistyka, 3, 2013, str. 59-65.
15. Bień J., Wystalska K.: *Procesy termiczne w unieszkodliwianiu osadów ściekowych*, Polskie Towarzystwo Inżynierii Ekologicznej, Częstochowa, 2008.
16. Filkiewicz M.: *Autortermiczna tlenowa stabilizacja – skuteczna metoda unieszkodliwiania osadów ściekowych*, [w:] *Ścieki i osady ściekowe*: pod red. Skoczko I., Piekutin J., Kloza K., Monografie Inżynieria środowiska- Młodym okiem, tom 5, Oficyna wydawnicza Politechniki Białostockiej, Białystok, 2014, str. 7-10.
17. Fukas-Płonka Ł.: *Gospodarka odpadami ściekowymi. Wybrane zagadnienia*, Polskie Zrzeszenie Inżynierów i Techników Sanitarnych, Poznań, 2011, s.15-18, str. 53-54.
18. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 6 lutego 2015 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych (Dz.U. 2015 poz. 257).
19. Singh R. P., Agrawal M.: *Potential benefits and risks of land application of sewage sludge*, Waste Management, Vol. 28, No. 2, 2008, str. 347–358.
20. Wiater J., Butarewicz A.: *Sposoby wykorzystania osadów z Oczyszczalni ścieków w Białymstoku*, Inżynieria i Ochrona Środowiska, t. 17, nr 2, 2014, str. 28-291.

21. Biernacka J., Pawłowska L.: *Osady ściekowe. Przepisy. Rozporządzenia*, X Konferencja Naukowo-Techniczna. Politechnika Częstochowska, Częstochowa, 1999, str. 117-124.
22. Butarewicz A.: *Organizmy patogenne w osadach ściekowych – ich wykrywanie i unieszkodliwianie*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Białostockiej, Białystok 2013, str. 8–33.
23. Błaszczyk P.: *Podstawy gospodarki wodno-ściekowej w miastach i osiedlach*, [w:] *Ochrona środowiska I zasobów naturalnych*: pod red. Błaszczyk P., Instytut Ochrony Środowiska, Zeszyt 1. Informacje o pracach wykonanych w latach 1986–1989, Warszawa, 1990.
24. Czyżyk F., Kozdraś M., *Właściwości chemiczne i kompostowanie osadów z wiejskich oczyszczalni ścieków*, Woda – Środowisko – Obszary – Wiejskie, Vol. 4, No. 2a, 2004, str. 559–569.
25. Bień J., Neczaj E., Worwąg M., Grosser A., Nowak D. Milczarek M., Janik M.: *Kierunki zagospodarowania osadów w Polsce po roku 2013*, Inżynieria i Ochrona Środowiska, Vol. 14, No. 4, 2011, str. 375–384.
26. Kwaśna H.: *Mikrobiologia dla studentów uczelni rolniczych*. Wydawnictwo Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu, Poznań, 2007.
27. Marszewska-Zięmięcka J.: *Mikrobiologia gleby i nawozów organicznych*, Powszechne Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa, 1974, 90-91, 106-107, str. 306-307.
28. Effio P., Silva F., Pueyo M. (2000): *A simple and rapid method for screening amylolytic bacteria*, Biochemical Education, 28(1), 2000; str. 47-49.

29. Boj J., Markiewicz Z.: *Biologia Molekularna*. Wyd. Naukowe PWN, Warszawa, 2012.
30. Russel S., Górską E. B., Wyczółkowski A. I.: *Enzymy biorące udział w hydrolicie celulozy*. Acta Agrophysica, Rozprawy i Monografie, nr 3, 2005, 27-36.
31. Libudysz Z., Kowal K., Żakowska Z.: *Mikrobiologia techniczna. Mikroorganizmy i środowisko ich występowania*. Wyd. Naukowe PWN, Warszawa, 2007, str. 201-202.
32. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 13 lipca 2010 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych (Dz.U. 2010 nr 137 poz. 924).
33. Rodina A.: *Mikrobiologiczne metody badania wód*. Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa 1968.
34. Joniec J., Furczak J.: *Liczebność wybranych grup drobnoustrojów w glebie bielicowej pod uprawą wierzby użyźnionej osadem ściekowym w drugim roku jego działania*. Annales Universitatis Mariae Curie-Skłodowska, Vol LXII (1), 2007, str. 93–104.
35. Kaźmierowski C.: *Gleboznawstwo. Materia Organiczna.*, Zakład Gleboznawstwa i Teledetekcji Gleb. Wydawnictwo UAM, Poznań, 2012.
36. Russel S.: *Drobnoustroje, a życie gleby*. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1974.
37. Walczak M., Burkowska A., Brzezinska M., Kalwasińska A.: *Podstawy mikrobiologii w teorii i praktyce*, Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu, Toruń, 2013.

38. http://www.aktywny-w-szkole.us.edu.pl/biuletyn/dane/6/artykuly/wysokie_temperatury_francikowski.pdf [dostęp: 05.03.2016]
39. Szember A.: *Zarys mikrobiologii rolniczej*. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Lublin, 1985.
40. 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, 19(2), 2012, str. 289–302.

mgr inż. Radosław Żyłka¹⁾
Politechnika Białostocka
Katedra Technologii w Inżynierii i Ochronie Środowiska
ul. Wiejska 45E, 15-351 Białystok
¹⁾radekzylka@gmail.com, r.zylka@bielmlek.com.pl

Zmiany w stężeniu związków azotu w reaktorze porcjowym SBR oczyszczającym ścieki mleczarskie

*Changes in the concentration of nitrogen in a batch reactor SBR
purifying dairy wastewater*

Słowa kluczowe: ścieki mleczarskie, reaktor SBR, usuwanie związków azotu

Key words: dairy wastewater, SBR reactor, the removal of nitrogen compounds

Streszczenie: Przeprowadzono badania na pracującym obiekcie oczyszczającym ścieki mleczarskie. Celem badań była obserwacja zmian w stężeniu azotanów (V), azotu amonowego i tlenu rozpuszczonego w reaktorze biologicznym SBR. Do pomiarów wykorzystano sondę azotanów (V) i azotu amonowego AN-ISE oraz sondę tlenu rozpuszczonego LDO produkcji Hach. Wykonano 4 serie pomiarowe trwające od 12 do 27 godzin w zależności od długości cyklu pracy reaktora sekwencyjnego. Dane z sond pomiarowych naniesiono na wykresy i poddano analizie. Przeprowadzono dyskusję otrzymanych wyników z literaturą. Zaobserwowano zależność ilości azotanów (V) od stężenia tlenu rozpuszczonego w reaktorze. Obserwowano różne profile przebiegu stężenia azotu amonowego w czasie trwania cyklu. Różnica ekstremów stężenia azotu amonowego w fazie reakcji przyjmowała wartości od 0,52 (0,19 – 0,71) $\text{mgN}_{\text{NH}_4}\text{dm}^{-3}$ dla serii pomiarowej 4 do 3,6 (0,37 – 3,97) $\text{mgN}_{\text{NH}_4}\text{dm}^{-3}$ dla serii pomiarowej 1. Stężenie badanych substancji w trakcie trwania zrzutu ścieków oczyszczonych nie przekraczało wartości określonych w pozwoleniu zintegrowanym. Wyniki badań dają wgląd na procesy jakie zachodzą podczas biologicznego oczyszczania ścieków mleczarskich w reaktorze sekwencyjnym SBR.

1. Wstęp

Zrzuty ścieków przemysłowych do środowiska uważane są za główną przyczynę eutrofizacji odbiorników. Zjawisko to jest wysoce niepożądane ze względu na zagrożenie sanitarne oraz pogorszenie właściwości organoleptycznych i fizykochemicznych wód. Największy wpływ na proces eutrofizacji mają związki biogenne – azot i fosfor [1, 2, 3]. Muszą one zatem być w jak największym stopniu usuwane ze ścieków w procesach oczyszczania. Zgodnie z danymi statystycznymi za rok 2013, 2059 polskich zakładów przemysłowych wyposażonych w oczyszczalnię ścieków odprowadziło łącznie 2167,5 hm³ ścieków wymagających oczyszczenia. Znaczna część tych ścieków, czyli 1065,9 hm³ zostało oczyszczone z podwyższonym usuwaniem biogenów [4,5]. Usuwanie związków biogennych odbywa się głównie na drodze biologicznej w reaktorach utrzymujących określone reżimy tlenowe, które pozwalają na wzrost mikroorganizmów wykorzystujących związki azotu i fosforu do prowadzenia czynności życiowych [6]. Brak jest w literaturze dokładnej klasyfikacji reaktorów biologicznych występujących w polskim przemyśle, można jednak stwierdzić, że reaktory sekwencyjne stanowią znaczną ich część. Stanowiło to pobudkę dla autora do przeprowadzenia badań nad procesem usuwania azotu ze ścieków mleczarskich w reaktorze sekwencyjnym. W artykule przedstawiono wyniki badań przeprowadzonych na oczyszczalni ścieków Spółdzielni Mleczarskiej Bielmlek w Bielsku Podlaskim. Wyniki pozwalają na analizę zależności między stężeniem azotu amonowego (N_{NH4}), azotanów (V) (N_{NO3}) i tlenu rozpuszczonego ($O_{2rozp.}$) w cyklu pracy reaktora. Uzyskane wyniki porównano z danymi literaturowymi. Niniejsza praca może okazać się

przydatna w rozwiązywaniu problemów eksploatacyjnych związanych z usuwaniem związków azotu ze ścieków mleczarskich.

2. Teren i metodyka badań

Badania zostały przeprowadzone na oczyszczalni ścieków Spółdzielni Mleczarskiej Bielmlek w Bielsku Podlaskim. Obiekt obsługuje zakład produkcyjny i jest w stanie przyjąć dobowo 1200 m^3 ścieków. Średni projektowy przepływ wynosi $750 \text{ m}^3\text{d}^{-1}$. Pierwszym obiektem ciągu technologicznego jest sito pionowe o prześwicie 6mm. Następnie ścieki trafiają do pompowni głównej, skąd tłoczone są do piaskownika poziomego. Kolejnym elementem jest zbiornik retencyjny z układem do wstępnego napowietrzania. Uśrednione w zbiorniku ścieki trafiają do flotatora ciśnieniowego DAF gdzie możliwe jest usunięcie do 40% ładunku azotu ogólnego oraz ponad 50% ładunku substancji organicznej wyrażonej jako BZT_5 i ChZT . Ścieki po flotacji ciśnieniowej trafiają do biologicznej części oczyszczalni realizowanej poprzez dwa reaktory SBR. Oczyszczone ścieki są odprowadzane do odbiornika – rzeki Białej. Osady nadmierne po wcześniejszej stabilizacji i odwodnieniu są wykorzystywane rolniczo [7]. Reaktory SBR pracujące w zakładowej oczyszczalni ścieków S.M. Bielmlek zostały zaadaptowane z tradycyjnych reaktorów przepływowych typu Promlecz. Reaktor SBR w fazie reakcji oraz w fazie sedymentacji został przedstawiony na Rysunku 1.

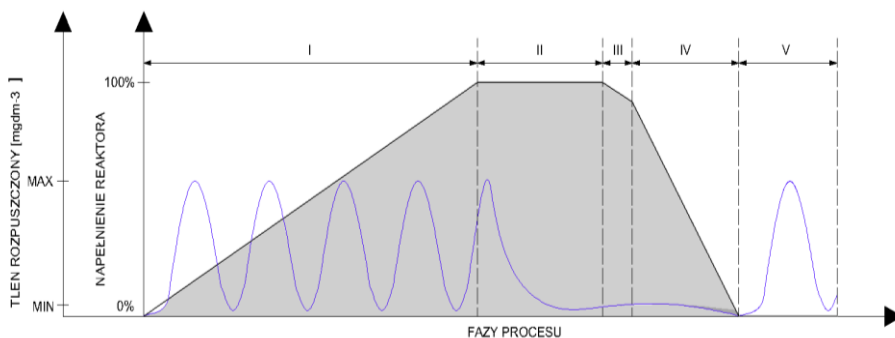


Rysunek 1. Reaktory SBR pracujące w oczyszczalni ścieków S.M. Bielmlek w Bielsku Podlaskim: po lewej – reaktor w fazie napełniania i reakcji, po prawej – reaktor w fazie sedymentacji

Źródło: Archiwum własne autora

Każdy z reaktorów wyposażony jest w 2 turbiny napowietrzająco - mieszające typu BSK o mocy 22 kW, pompę osadu nadmiernego oraz system zasuw i deflektorów. Cykl pracy reaktora został przedstawiony na Rysunku 2. Oznaczenie napełnienia reaktora od 0 do 100% należy rozumieć jako objętość czynną komory. Cykl rozpoczyna się od napełniania reaktora ściekami (faza I), które w zależności od aktualnego profilu produkcyjnego zakładu trwa od 8 do 16 godzin. W trakcie napełniania turbiny pracują w dwóch trybach: napowietrzania i mieszania wytwarzając naprzemienne warunki tlenowe i niedotlenione pozwalające na prowadzenie przez mikroorganizmy procesów nitryfikacji, denitryfikacji oraz defosfatacji. Tryb pracy turbiny uzależniony jest od wskazania sondy tlenowej. Osiągnięcie maksymalnego, nastawionego przez operatora poziomu tlenu rozpuszczonego w komorze powoduje przejście w tryb mieszania. Analogicznie, osiągnięcie poziomu minimalnego powoduje przejście w tryb napowietrzania. Naprzemienne napowietrzanie i mieszanie zostaje wstrzymane po osiągnięciu maksymalnego napełnienia reaktora. Turbiny zostają wyłączone i rozpoczyna się proces sedymentacji (faza II). Czas

sedymencie jest regulowany przez operatora i wynosi zwykle od 60 do 120 minut. Po zakończeniu sedymencie uruchomiona zostaje pompa osadu nadmiernego (faza III), która odprowadza z układu pożądaną ilość osadu. Koniec pracy pompy osadu jest sygnałem do otwarcia zasuw dekantacyjnej i rozpoczęcia zrzutu oczyszczonych ścieków do odbiornika (faza IV). Po osiągnięciu zadanego, minimalnego poziomu ścieków w reaktorze zasuwa zostaje zamknięta i rozpoczyna się stabilizacja osadu i tzw. tryb jałowy reaktora czyli oczekiwanie na kolejny cykl (faza V). Stabilizacja osadu odbywa się w naprzemiennych warunkach tlenowych i niedotlenionych [8].

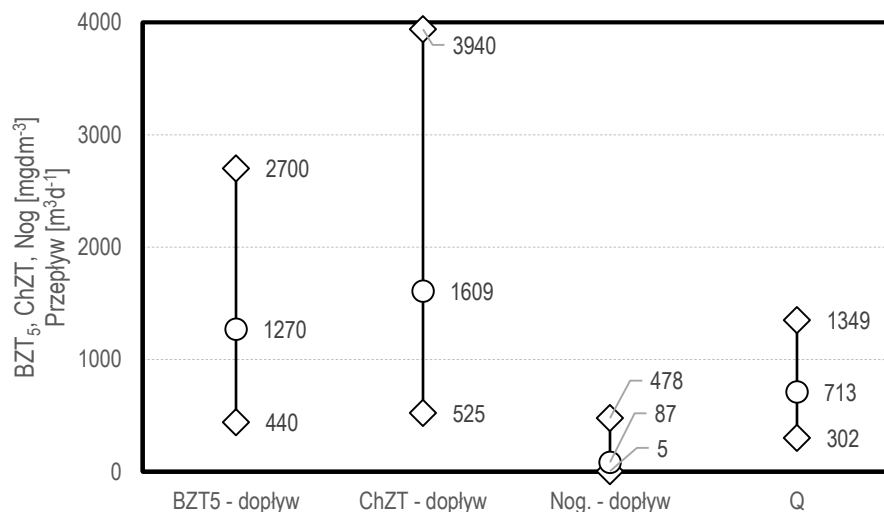


Rysunek 2. Cykl pracy reaktora SBR pracującego w oczyszczalni ścieków S.M. Bielmlek. I – faza napelniania i reakcji, II – faza sedymencie, III – faza odprowadzania osadu nadmiernego, IV – faza dekantacji ścieków oczyszczonych, V – faza oczekiwania i stabilizacji osadu

Źródło: Opracowanie własne

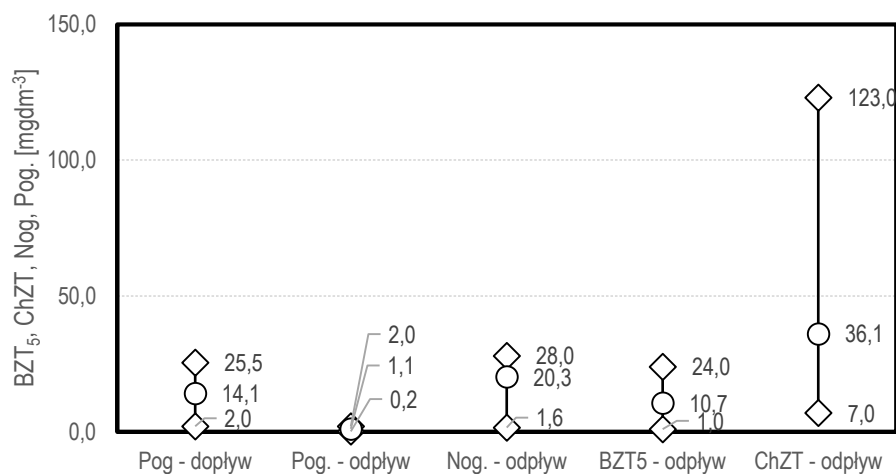
Rysunki 3 i 4 przedstawiają dane dotyczące ilości i jakości ścieków dopływających do badanego obiektu. Dane obejmują wartości minimalne, maksymalne i średnie z roku 2015. Wyraźnie zauważalna jest wysoka nierównomierność zarówno pod względem ilościowym jak i jakościowym, typowa dla ścieków z sektora mleczarskiego. Obliczone współczynniki zmienności wynosiły dla ścieków surowych 33,9%,

40,8%, 44,8%, 45,3% i 87,5% odpowiednio dla przepływu, BZT5, ChZT, fosforu ogólnego i azotu ogólnego. Współczynniki zmienności dla ścieków oczyszczonych przyjmowały większe wartości i wynosiły 58,9%, 109,2%, 123,5% i 123,6% odpowiednio dla BZT5, azotu ogólnego, ChZT i fosforu ogólnego.



Rysunek 3. Wartości średnie, minimalne i maksymalne stężenia substancji organicznej wyrażonej jako BZT5 i ChZT, azotu ogólnego oraz przepływu ścieków w roku 2015

Źródło: Opracowanie własne



Rysunek 4. Wartości średnie, minimalne i maksymalne stężenia substancji organicznej wyrażonej jako BZT5 i ChZT, azotu ogólnego i fosforu ogólnego w roku 2015

Źródło: Opracowanie własne

Pomiar stężenia tlenu rozpuszczonego w reaktorze był realizowany przez sondę online firmy Hach, model LDO. Sonda LDO pracuje w pełnym zanurzeniu w reaktorze SBR i wykonuje pomiary metodą optyczną, Metoda optyczna LDO oparta jest o zjawisko luminescencji, czyli emitowaniu światła przez pewne materiały (luminofory) wywołane energią wzbudzającą. Sonda LDO dokonuje wzbudzenia światłem. Odpowiedni dobór luminoforu oraz długości fal światła pozwala przedstawić stężenie tlenu otaczającego materiał w funkcji wzrostu lub zaniku promieniowania w czasie. Zakres pomiarowy urządzenia wynosi od 1 do 20 mgO₂dm⁻³ oraz od 1 do 200% nasycenia O₂. Dokładność pomiarowa wynosi $\pm 0,1$ mgO₂dm⁻³ dla pomiarów poniżej 1 mgO₂dm⁻³ oraz $\pm 0,2$ mgO₂dm⁻³ dla pomiarów powyżej 1 mgO₂dm⁻³. Wyniki pomiaru transmitowane są w czasie rzeczywistym do programu SCADA sterującego pracą obiektu, gdzie

możliwa jest ich analiza i edycja. Pomiar stężenia azotanów (V) oraz azotu amonowego realizowany był za pomocą sondy online firmy Hach, model AN-ISE sc. Sonda pracuje w pełnym zanurzeniu w reaktorze SBR i do pomiarów wykorzystuje elektrody jonoselektywne. Zasada działania elektrody jonoselektywnej polega na zmianie jej potencjału względem elektrody odniesienia pod wpływem zmian aktywności jonów w próbce ścieków. Zawartość azotu amonowego (NH_4^+) i azotanów (V) (NO_3^-) jest proporcjonalna do zmiany potencjału elektrod jonoselektywnych NH_4^+ i NO_3^- względem elektrody odniesienia. Sonda mierzy dodatkowo zawartość potasu i chlorków, które są czynnikami zakłócającymi i automatycznie kompensuje pomiar w czasie rzeczywistym. Zakres pomiaru wynosi od 0 do 1000 mgdm^{-3} dla azotu amonowego oraz azotanów (V). Dokładność pomiaru wynosi 5% zmierzonej wartości $\pm 0,2 \text{ mgdm}^{-3}$ dla azotu amonowego oraz azotanów (V) [9].

3. Wyniki badań i dyskusja

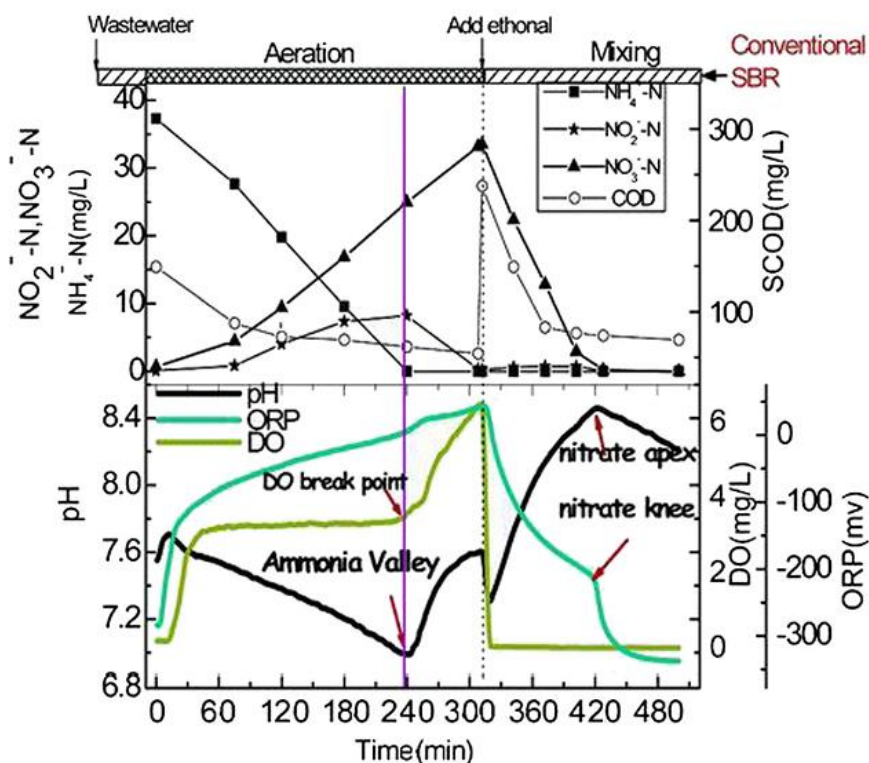
Usuwanie związków azotu w reaktorze sekwencyjnym typu SBR zachodzi na drodze biologicznej nityfikacji i denityfikacji. W reaktorze SBR, w odróżnieniu od systemów przepływowych obydwie procesy prowadzone są w jednej komorze [10]. Azot w ściekach pochodzenia mleczarskiego występuje głównie w formie organicznej i amonowej [11]. Pierwszym procesem biologicznego usuwania azotu jest amonifikacja, czyli rozkład azotu w formie organicznej do azotu amonowego. Azot amonowy przekształcany jest w azotany (III) a następnie w azotany (V) w procesie nityfikacji. W warunkach niedotlenionych, azotany (V) stanowią akceptor elektronów w oddychaniu beztlenowym mikroorganizmów prowadzących proces denityfikacji. Azotany (V) są

redukowane do azotu gazowego, uwalnianego następnie do atmosfery. Część związków azotu akumulowana jest również w biomase osadu czynnego [12].

Singh i Srivastava [13] podają, że uzyskanie dobrych warunków do jednoczesnego usuwania azotu i fosforu w reaktorze SBR obarczone jest pewnymi trudnościami. Usuwanie fosforu wymaga możliwie jak najkrótszego czasu cyklu pracy reaktora (wieku osadu) co uniemożliwia wzrost bakteriom nityfikacyjnym. Z tego względu do oczyszczania ścieków mleczarskich często stosuje się wspomaganie procesów biologicznych strącaniem chemicznym, realizowanym np. przez flotację rozpuszczonym powietrzem DAF.

Według Gujera [14] proces nityfikacji jest najważniejszym procesem w usuwaniu ze ścieków azotu amonowego. Proces ten został opisany wieloma modelami matematycznymi, jednak z punktu widzenia technologicznego ważne jest zachowanie jedynie odpowiednich warunków odnośnie stężenia tlenu rozpuszczonego w reaktorze. Nityfikacja przebiega najefektywniej przy stężeniu tlenu rozpuszczonego na poziomie 2 mgdm^{-3} [15, 16]. Mniejsze stężenia tlenu rozpuszczonego nie gwarantują pełnego utlenienia azotu amonowego, natomiast stężenie dużo większe, rzędu 6 mgdm^{-3} limituje wzrost biomasy i powoduje zwiększoną konsumpcję energii potrzebnej do napowietrzania [17]. Miao i in. [18] opisują charakterystyczny dla procesu nityfikacji „punkt zmiany” (z ang. change point) który oznacza koniec utleniania azotu amonowego. Stężenie azotu amonowego osiąga wtedy minimum i nie ulega większym zmianom do końca trwania cyklu reaktora SBR, natomiast stężenie azotanów (V) osiąga maksimum i następnie ulega stopniowemu zmniejszeniu w fazie niedotlenionej. Dutta i Sarkar [19]

definiują ten punkt jako „dolina amonowa” (z ang. ammonia valley). Poziom tlenu rozpuszczonego w reaktorze zaczyna wtedy wzrastać gdyż cały azot amonowy został już utleniony. Poziom pH w reaktorze osiąga swoje minimum i spada poniżej 7 co spowodowane jest przez brak dalszego wytwarzania kwasów w procesie nitryfikacji. Schemat przebiegu stężenia związków azotu w reaktorze SBR został przedstawiony na Rysunku 5. Autorzy podkreślają również, iż monitorowanie jedynie poziomu tlenu rozpuszczonego w reaktorze SBR nie jest wystarczające do pełnego kontrolowania biologicznego usuwania związków azotu.



Rysunek 5. Zmiany w stężeniu ChZT, azotanów (V), azotanów (III), azotu amonowego, tlenu rozpuszczonego, pH i potencjału red-oks w cyklu pracy reaktora SBR

Źródło: [19]

Efektywność procesu denitryfikacji ze względu na konieczność zapewnienia źródła węgla warunkowana jest większą liczbą zależności niż w przypadku procesu nitrifikacji. Cyganecka i in. [20] podają minimalny stosunek węgla do azotu $ChZT/N$ (C/N) = 8 w ściekach dla zapewnienia pełnej denitryfikacji. Badania przeprowadzone przez Mielcarka i in. [21] pokazują, że optymalne warunki dla denitryfikacji uzyskano przy $C:N = 2,5:1$, natomiast największa efektywność denitryfikacji została osiągnięta przy stosunku $ChZT$, azotu ogólnego i fosforu ogólnego równym $C:N:P = 140:35:7$. Badania przeprowadzone na ściekach syntetycznych o wysokich stężeniach azotanów (V) w reaktorze sekwencyjnym z granulowanym osadem czynnym pokazały, że przy stosunku $C/N = 3$ możliwe było przeprowadzenie pełnej denitryfikacji, natomiast przy $C/N = 2$ proces przebiegał niestabilnie i w odpływie z reaktora obserwowano wysokie stężenia azotanów (V) [22]. Zewnętrzne źródło węgla najczęściej pochodzi z substancji organicznych takich jak etanol czy kwas octowy – denitryfikacja określana jest wtedy, jako heterotroficzna. W ostatnich latach z uwagi na poszukiwanie rozwiązań pozwalających obniżyć koszty oczyszczania ścieków coraz częściej rozważa się denitryfikację autotroficzną, gdzie dawcami elektronów są substancje nieorganiczne takie jak wodór czy siarka [23]. Rozpoczęcie procesu denitryfikacji w reaktorze sekwencyjnym zainicjowane jest wyłączeniem systemu napowietrzania. Wtedy obserwowany jest spadek poziomu azotanów (V), który osiągał maksimum w końcowej fazie nitrifikacji [24]. Badania przeprowadzone przez Kim i in. [25] pokazują spadek wartości azotu amonowego i azotu ogólnego oraz jednoczesny wzrost poziomu azotanów (V) w 3 godzinie trwania fazy napowietrzania poprzedzające całkowitą redukcję azotanów

(V) do azotu gazowego w pierwszych 2 godzinach fazy niedotlenionej. Kazimierowicz i Ignatowicz [26] potwierdzają w swoich badaniach ten fakt, jednocześnie wykonując oznaczenia BZT₅ i ChZT w godzinowych odstępach podczas pracy reaktora SBR. Substancje organiczne wyrażone jako BZT₅ i ChZT zużywane są niemalże całkowicie podczas utleniania azotu amonowego w fazie nityfikacji. Ich wartości pozostają bliskie zera do końca trwania cyklu pracy reaktora.

Tabela 1. przedstawia zakresy stężeń obserwowanych wskaźników w cyklu pracy reaktora SBR w trakcie serii pomiarowych. Ze względu na zaburzenia pomiaru w fazie zrzutu ścieków, spowodowane lokalizacją sond pomiarowych w pobliżu dekantera, dokonano podziału danych na fazę reakcji i cały zakres pomiarowy. Podczas trwania zrzutu ścieków w okolicy dekantera wytwarzają się zawiry mieszaniny ścieków i osadu czynnego, które zakłócają pomiar. Stężenie azotu amonowego w fazie reakcji przyjmowało wartości w zakresie od 0,37 do 3,97 mgdm⁻³, od 1,94 do 3,83 mgdm⁻³, od 4,49 do 7,34 mgdm⁻³ i od 0,19 do 0,71 mgdm⁻³ w czterech kolejnych seriach pomiarowych. Stężenie azotanów (V) w fazie reakcji przyjmowało wartości w zakresie od 0,07 do 5,58 mgdm⁻³, od 0,18 do 4,31 mgdm⁻³, od 5,92 do 17,47 mgdm⁻³ i od 2,45 do 21,92 mgdm⁻³ w czterech kolejnych seriach pomiarowych. Nie odnotowano dużych odchyleń w stężeniu potasu i chloru, które mogłyby negatywnie wpływać na wyniki pomiaru. Stężenie tlenu rozpuszczonego w fazie reakcji przyjmowało wartości w zakresie od 0,9 – 3,81 mgdm⁻³, od 0,1 – 4,02 mgdm⁻³, od 0,11 do 4,42 mgdm⁻³ i od 0,1 do 4,06 mgdm⁻³ w czterech kolejnych seriach pomiarowych. Przyrosty temperatury w reaktorze przyjmowały wartości od 1,06°C dla serii pomiarowej 2 do 3,86°C dla serii pomiarowej 4. Najniższe temperatury mieszaniny

ścieków i osadu czynnego występowały na początku trwania cyklu, najwyższe natomiast w fazie końcowej po napełnieniu reaktora ściekami.

Tabela 1. Zakresy stężeń obserwowanych wskaźników w cyklu pracy reaktora SBR.

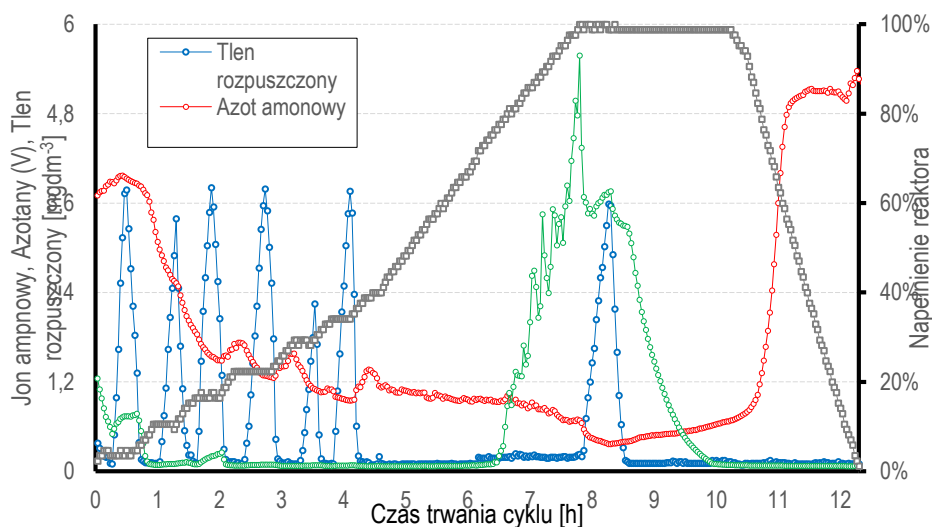
Parametr	Azot amonowy	Azotany (V)	Potas	Chlor	Temperatura	Tlen rozpuszczony
	N _{NH4}	N _{NO3}	K	Cl	T	O ₂
	mgdm ⁻³	mgdm ⁻³	mgdm ⁻³	mgdm ⁻³	°C	mgdm ⁻³
Seria 1						
Cały zakres						
Min	0,37	0,07	54,39	185,28	14,28	0,09
Max	5,38	5,58	75,24	229,78	17,14	3,81
Faza reakcji						
Min	0,37	0,07	54,39	201,27	14,28	0,09
Max	3,97	5,58	63,56	227,57	17,14	3,81
Seria 2						
Cały zakres						
Min	1,84	0,07	64,97	158,94	15,99	0,10
Max	7,59	4,31	81,41	198,38	17,03	4,02
Faza reakcji						
Min	1,94	0,18	64,97	163,71	15,99	0,10
Max	3,83	4,31	79,10	198,38	17,03	4,02
Seria 3						
Cały zakres						
Min	4,49	5,92	67,62	165,83	11,86	0,11
Max	7,64	17,47	72,68	177,25	14,26	4,42
Faza reakcji						
Min	4,49	5,92	67,62	166,17	11,86	0,11

Max	7,34	17,47	72,68	177,25	14,26	4,42
Seria 4						
Cały zakres						
Min	0,08	2,45	34,69	183,07	8,34	0,10
Max	0,71	21,92	52,21	213,15	12,20	4,06
Faza reakcji						
Min	0,19	2,45	34,69	183,07	8,34	0,10
Max	0,71	21,92	52,21	213,15	12,20	4,06

Źródło: Opracowanie własne

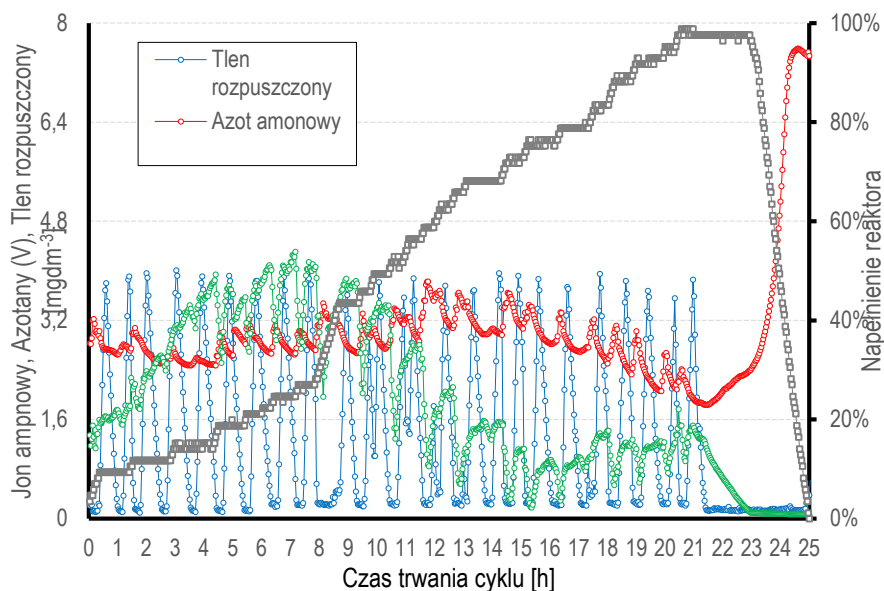
Rysunek 6 przedstawia wyniki uzyskane w 1 serii pomiarowej. Zaobserwowano największe stężenie azotu amonowego, sięgające $3,97 \text{ mgdm}^{-3}$. na początku fazy napełniania reaktora. Osiągnięcie przez azotany (V) maksimum w końcowej fazie napowietrzania pokryło się ze spadkiem stężenia azotu amonowego do poziomu ok. $0,37 \text{ mgdm}^{-3}$. Między 7 i 9 godziną cyklu pracy reaktora został osiągnięty punkt „doliny amonowej” opisywany w literaturze [18, 19]. W 2 serii pomiarowej (Rys. 7) zaobserwowano wyraźną redukcję azotanów (V) po 12 godzinie cyklu pracy reaktora. Widoczna jest również zależność stężenia azotanów (V) od stężenia tlenu rozpuszczonego w reaktorze. Wraz z uruchomieniem systemu napowietrzającego stężenie azotanów (V) wzrasta co świadczy o utlenianiu azotu amonowego w procesie nitryfikacji. Potwierdza to jednoczesny spadek wartości stężenia azotu amonowego. Zaobserwowano również wzrost stężenia azotu amonowego wraz z dopływem kolejnej porcji ścieków. W porównaniu do serii pomiarowej 1 nie zaobserwowano punktu „doliny amonowej”. Może być to spowodowane długością cyklu w serii 2, wynoszącą 25 godzin. Badania przeprowadzone przez Azhdarpoor i in. [27] potwierdzają, że wydłużenie cyklu pracy reaktora SBR negatywnie wpływa na

skuteczność usuwania azotu amonowego. Podobne zjawisko zaobserwowano w serii pomiarowej 3 (Rys. 8). Stwierdzono stopniowy spadek zawartości azotu amonowego w całej długości trwania cyklu bez wyraźnego momentu osiągnięcia minimum. Stężenie azotanów (V) wykazywało podobną tendencję z wyraźną zależnością od stężenia tlenu rozpuszczonego. W serii pomiarowej 4 (Rys. 9) stężenie azotu amonowego nie przekroczyło wartości $0,71 \text{ mgdm}^{-3}$. Profil przebiegu wartości stężenia azotanów (V) był wyraźnie malejący z widoczną zależnością od stężenia tlenu rozpuszczonego. Podobny profil wyznaczony został w wyniku badań przeprowadzonych przez Guo i in. [28] w reaktorze sekwencyjnym napełnianym etapowo z naprzemiennymi fazami tlenowymi i niedotlenionymi. Świadczy to o poprawnie przebiegającym procesie denitryfikacji wspomaganym źródłem węgla z dopływających do reaktora porcji ścieków.



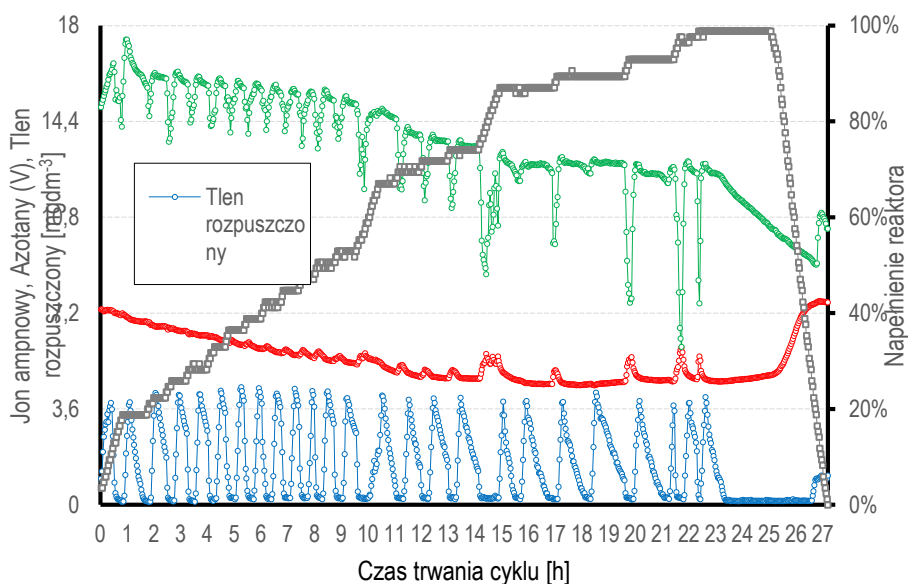
Rysunek 6. Zmiany w stężeniu azotanów (V), azotu amonowego i tlenu rozpuszczonego w cyklu pracy reaktora SBR. Seria pomiarowa 1.

Źródło: Opracowanie własne



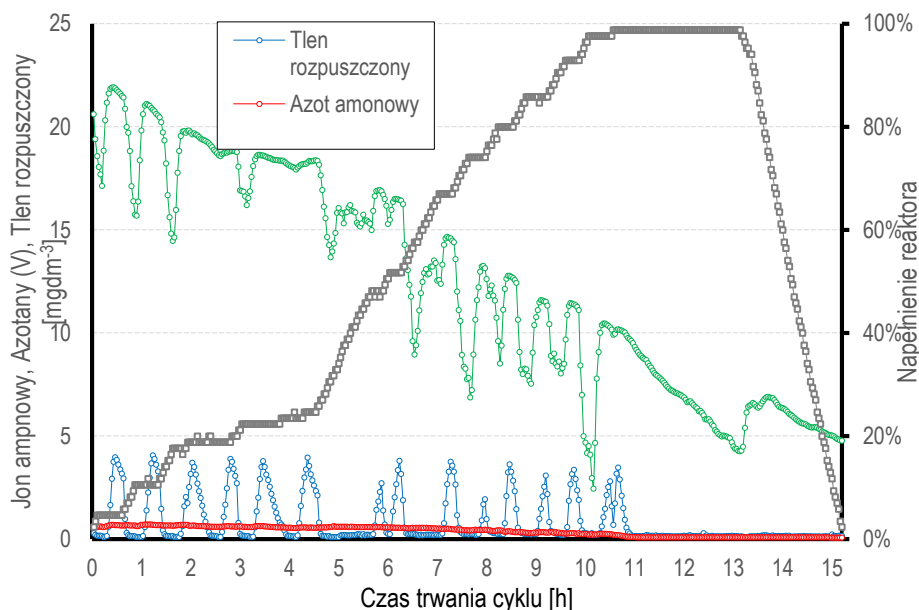
Rysunek 7 Zmiany w stężeniu azotanów (V), azotu amonowego i tlenu rozpuszczonego w cyklu pracy reaktora SBR. Seria pomiarowa 2.

Źródło: Opracowanie własne



Rysunek 8. Zmiany w stężeniu azotanów (V), azotu amonowego i tlenu rozpuszczonego w cyklu pracy reaktora SBR. Seria pomiarowa 3.

Źródło: Opracowanie własne



Rysunek 9. Zmiany w stężeniu azotanów (V), azotu amonowego i tlenu rozpuszczonego w cyklu pracy reaktora SBR. Seria pomiarowa 4.

Źródło: Opracowanie własne

4. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań sformułowano następujące wnioski końcowe:

1. W badanym reaktorze SBR stwierdzono prawidłowy przebieg procesów biologicznego usuwania związków azotu bez stosowania zewnętrznego źródła węgla,
2. Profile przebiegu stężeń azotu amonowego i azotanów (V) różnią się od siebie w poszczególnych seriach pomiarowych. Jest to wynikiem dużego zróżnicowania jakościowego, charakterystycznego dla ścieków mleczarskich,
3. Badania potwierdziły zasadność stosowania ciągłego pomiaru on-line związków azotu w procesie oczyszczania ścieków mleczarskich,

4. Pełna kontrola procesów biologicznego usuwania związków azotu oraz znaczne obniżenie kosztów oczyszczania, zgodnie z dostępnymi danymi literaturowymi, może być zapewnione poprzez wprowadzenie dodatkowego opomiarowania procesu. Badania przeprowadzone przez Yu i in. [29] pokazują, że wprowadzenie ciągłego pomiaru potencjału red-ox i pH w reaktorze SBR podwyższyło skuteczność usuwania azotu ogólnego z 81 do 91%. Hirsch i in. oraz Daoud i in. [30, 31] wykazali, że zastosowanie nadrzędnego, inteligentnego systemu sterowania poziomem tlenu rozpuszczonego w reaktorze sekwencyjnym może znacznie zmniejszyć zużycie energii elektrycznej przez obiekt i usprawnić prowadzenie biologicznych procesów usuwania związków węgla i azotu.

Literatura:

1. <http://www.ekologia-info.com.pl/>, [dostęp: 1.02.2016]
2. Jachniak E., Suchanek I: *Eutrofizacja zbiornika zaporowego Tresna w aspekcie jego rekreacyjnego wykorzystania*. Inżynieria Ekologiczna, Vol. 44, 2015, str. 170 -177.
3. Makowska M.: *Wpływ stopnia oczyszczania ścieków na jakość wód powierzchniowych*. Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 2014/2, 60 - 65
4. Główny Urząd Statystyczny (GUS): *Ochrona Środowiska 2015*, Warszawa 2015.
5. Główny Urząd Statystyczny (GUS): *Rocznik Statystyczny Przemysłu 2014*, Warszawa 2015.
6. Krzanowski S., Wałęga A.: *Ocena przebiegu procesu nitryfikacji w oczyszczalniach ścieków z osadem czynnym przy wykorzystaniu*

- różnych metod obliczania wieku osadu. Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, 2/2009, str. 29-34.
7. Dąbrowski W., Żyłka R.: *Określenie energochłonności oczyszczalni ścieków S.M. Bielmlek w Bielsku Podlaskim. Inżynieria Ekologiczna*, vol. 43/2015, str. 68-74..
 8. Żyłka R.: *Wykorzystanie reaktora SBR do oczyszczania ścieków mleczarskich na przykładzie oczyszczalni ścieków S.M. Bielmlek w Bielsku Podlaskim. V Międzynarodowa konferencja studencka Inżynieria Środowiska Młodym Okiem, Materiały konferencyjne, Tom XII, Białystok 2015*, str. 177-201.
 9. www.pl.hach.com, [dostęp: 2.02.2016]
 10. Wang L.K., Li Y.: *Sequencing Batch Reactors. Handbook of Environmental Engineering: Volume 8 – Biological Treatment Processes*, The Humana Press, Totowa, NJ, 2015, str. 459-511.
 11. Zayed G., Winter J.: *Removal of organic pollutants and of nitrate from wastewater from the dairy industry by denitrification. Applied Microbiology and Biotechnology*, 49/1998, str. 469- 474.
 12. Alzate Marin J.C., a,†, Caravelli A.H., Zaritzky N.E.: *Nitrification and aerobic denitrification in anoxic–aerobic sequencing batch reactor. Bioresource Technology*, 200/2016, str. 380-387.
 13. Singh M., Srivastava R.K.: *Sequencing batch reactor technology for biological wastewater treatment: a review. Asia – Pacific Journal of Chemical Engineering*, 6/2011, str. 3-13.
 14. Gujer W.: *Nitrification and me – A subjective review. Water Research*, 44/2010, str. 1-19.
 15. Scaglione D., Ficara E., Corbellini V., Tornotti G., Teli A., Canziani R., Malpei F.: *Autotrophic nitrogen removal by a two-step SBR*

- process applied to mixed agro-digestate*. Bioresource Technology, 176/2015, str. 98-105.
16. Li X., Zhang R.: *Aerobic treatment of dairy wastewater with sequencing batch reactor systems*. Bioprocess and Biosystems Engineering, 25/2002, str. 103-109.
 17. Piaskowski K.: *Wpływ parametrów procesowych na usuwanie związków biogenych w laboratoryjnym reaktorze typu SBR*. Rocznik Ochrona Środowiska, 2003 vol. 5, str. 221-237.
 18. Miao L., Wang S., Li B., Cao T., Xue T., Peng Y.: *Advanced nitrogen removal via nitrite using stored polymers in a modified sequencing batch reactor treating landfill leachate*. Bioresource Technology, 192/2015, str. 354-360.
 19. Dutta A., Sarkar S.: *Sequencing Batch Reactor for Wastewater Treatment: Recent Advances*. Current Pollution Reports, 1/2015, str. 177-190.
 20. Cyganecka A., Podedworna J., Żubrowska – Sudoł M.: *Usuwanie azotu ze ścieków w procesie denitryfikacji defosfatacyjnej*. Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 12/2008, str. 23-27.
 21. Mielcarek A., Rodziewicz J., Janczukowicz W., Thornton A.J., Jóźwiak T., Szymczyk P.: *Effect of the C:N:P ratio on the denitrifying dephosphatation in a sequencing batch biofilm reactor (SBBR)*. Journal of Environmental Sciences, 38/2015, str. 119-125.
 22. Mohan T.V.K., Renu K., Nancharaiyah Y.V., Sai P.M.S., Venugopalan V.P.: *Nitrate removal from high strength nitrate-bearing wastes in granular sludge sequencing batch reactors*. Journal of Bioscience and Bioengineering, vol. 121, no. 2/2016, str. 191-195.

23. Park J.Y., Yoo Y.J.: *Biological nitrate removal in industrial wastewater treatment: which electron donor we can choose*. Applied Microbiology and Biotechnology 82/2009, str. 415-429.
24. Majtacz J., Sobotka D.: *Usuwanie azotu z wód poosadowych w procesie nitryfikacji - denitryfikacji w reaktorze typu SBR*. Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 9/2014, str. 356-359.
25. Kim D., Jung N., Park Y.: *Characteristics of nitrogen and phosphorus removal in SBR and SBBR with different ammonium loading rates*. Korean Journal of Chemical Engineering, 25(4)/2008, str. 793-800.
26. Kazimierowicz J., Ignatowicz K.: *Zależność między zmianami ilości związków węgla, azotu, fosforu i zużycia energii w sekwencyjnym reaktorze porcjowym (SBR) a procesami zachodzącymi w reaktorze*. Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 9/2014, str. 341-345.
27. Azhdarpoor A., Mohammadi P., Dehghani M.: *Simultaneous removal of nutrients in a novel anaerobic–anoxic/aerobic sequencing reactor: removal of nutrients in a novel reactor*. International Journal of Environmental Science and Technology, 13/2016, str. 543-550.
28. Guo J., Yang Q., Peng Y., Yang A., Wang S.: *Biological nitrogen removal with real-time control using step-feed SBR technology*. Enzyme and Microbial Technology 40/2007, str. 1564-1569.
29. Yu R., Liaw S., Cheng W., Chang C.: *Performance enhancement of SBR applying real – time control*. Journal of Environmental Engineering, 10/2000, str. 943-648.
30. Hirsch P., Piotrowski R., Duzinkiewicz K.: *Two-Step Model Based Adaptive Controller for Dissolved Oxygen Control in Sequencing Wastewater Batch Reactor*. 20th International Conference on Methods

and Models in Automation and Robotics (MMAR), 2015, str. 677-682.

31. Daoud Y., Harmand J., Abdellatif N.: Optimal control of a biological Sequencing Batch Reactor: an approach by simulations. 22nd Mediterranean Conference on Control and Automation (MED), University of Palermo. June 16-19, 2014. Palermo, Italy, str. 563-568.