

POLITECHNIKA BIAŁOSTOCKA
WYDZIAŁ BUDOWNICTWA
I INŻYNIERII ŚRODOWISKA



POLSKIE ZRZESZENIE INŻYNIERÓW
I TECHNIKÓW SANITARNYCH



MONOGRAFIE
„INŻYNIERIA ŚRODOWISKA – MŁODYM OKIEM”
TOM 31
ŚCIEKI I OSADY ŚCIEKOWE
pod redakcją
Iwony Skoczko
Janiny Piekutin
Natalii Woronieckiej
Pauliny Mielniczuk



Białystok 2017

POLITECHNIKA BIAŁOSTOCKA
WYDZIAŁ BUDOWNICTWA
I INŻYNIERII ŚRODOWISKA



POLSKIE ZRZESZENIE INŻYNIERÓW
I TECHNIKÓW SANITARNYCH



MONOGRAFIE
TOM 31
ŚCIEKI I OSADY ŚCIEKOWE

MONOGRAFIE
TOM 31



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



*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.



Aktualności i praca w ochronie środowiska



Regionalna Dyrekcja Lasów Państwowych
w Białymstoku



IKEA Industry
Orla



POLSKI
instalator

Polskie Towarzystwo
Inżynierii Ekologicznej

P.V. PREFABET KLUCZBORK S.A.

P.V.®

wrotapodlasia.pl



INŻYNIERIA ŚRODOWISKA – MŁODYM OKIEM

TOM 31

ŚCIEKI I OSADY ŚCIEKOWE

**pod redakcją
Iwony Skoczko
Janiny Piekutin
Natalii Woronieckiej
Pauliny Mielniczuk**

Oficyna Wydawnicza Politechniki Białostockiej
Białystok 2017

Redaktor tomu:

Iwona Skoczko
Janina Piekutin
Natalia Woroniecka
Paulina Mielniczuk

Zespół redakcyjny:

Iwona Skoczko – Redaktor Naczelny
Janina Piekutin – Redaktor Naczelny
Natalia Woroniecka – skład monografii
Paulina Mielniczuk – skład monografii

Redakcja językowa: Autorzy**Recenzenci monografii:**

dr hab. Zenon Łotowski
dr hab. inż. Katarzyna Ignatowicz

Zespół naukowy:

dr hab. inż. Iwona Skoczko
prof. dr hab. inż. Józefa Wiater
prof. dr hab. inż. Rafał Miłaszewski
prof. Aleksey Ternovtsev
prof. Dmitry Spitsov
prof. Javier Bayo
prof. Jolanta Sadauskienė
prof. Antonio Rodero Serrano
prof. Manuel Ruiz de Adana Santiago
prof. dr hab. inż. Mirosław Żukowski
prof. dr hab. Tadeusz Łoboda
prof. dr hab. inż. Józef Jasiczak
dr hab. inż. Aleksander Kiryluk, prof. PB
dr hab. inż. Mariusz Dudziak, prof. PŚ
dr hab. inż. Urszula Filipkowska, prof. UWM
dr hab. inż. Marcin Dębowski, prof. UWM
dr hab. inż. Monika Żubrowska-Sudoł, prof. PW
dr hab. inż. Jacek Piekarski, prof. PK
dr hab. inż. Wiesława Głodkowska, prof. PK
dr hab. inż. Elżbieta Horszczaruk, prof. ZUT
dr hab. inż. Marek Ciak, prof. UWM

dr hab. inż. Alicja Siuta-Oлча, prof. PL
dr hab. inż. Andrzej Dylla, prof. UTP
dr hab. Aneta Dorota Petelska
dr hab. Izabella Jastrzębska
dr hab. Zenon Łotowski
dr hab. Ada Wróblewska
dr hab. Janina Piekutin
dr hab. inż. Katarzyna Ignatowicz
dr hab. inż. Wojciech Dąbrowski
dr hab. inż. Mirosław Skorbiłowicz
dr hab. inż. Elżbieta Skorbiłowicz
dr hab. inż. Katarzyna Gładyszewska-Fiedoruk
dr hab. inż. Mariusz Adamski
dr hab. inż. Andrzej Butarewicz
dr hab. inż. Sławomir Obidziński
dr n. tech. Joanna Szczykowska
dr inż. Anna Siemieniuk
dr inż. Elżbieta Grygorczuk-Petersons
dr inż. Dariusz Andraka
dr inż. Jacek Leszczyński
dr inż. Dorota Krawczyk

Wszystkie zamieszczone w monografii prace są recenzowane

Copyright by Politechnika Białostocka, Białystok 2017

ISBN 978-83-65596-18-5

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

Wydział Budownictwa i Inżynierii
Środowiska Politechniki Białostockiej
ul. Wiejska 45E
15-351 Białystok
www.ismo.pb.edu.pl

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

SPIS TREŚCI

Porównanie efektywności wybranych procesów fizykochemicznych w aspekcie usuwania estrogenów i ksenoestrogenów z oczyszczonych ścieków komunalnych.....	11
mgr inż. Edyta Burdzik Niemiec, dr hab. inż. Mariusz Dudziak prof. nzw. w Pol. Śl.	
Osady powstające w systemie kanalizacji deszczowej zlewni zurbanizowanej - przegląd literatury.....	34
mgr inż. Nicole Nawrot, dr hab. inż. Ewa Wojciechowska	
Rola promieniowania uv w oczyszczeniu wody i ścieków.....	54
inż. Alicja Niemczykowska, dr inż. Edyta Kudlek, dr hab. inż. Mariusz Dudziak, prof. nzw. w Pol. Śl.	
Rozbudowa reaktorów biologicznych oczyszczalni ścieków w Białymstoku.....	75
mgr inż. Iwona Kinga Piszczatowska	
Przegląd oprogramowania do modelowania pracy oczyszczalni ścieków.....	85
dr inż. Zbigniew Kowalewski, mgr inż. Michał Preisner	
Wpływ ultradźwięków na przeżywalność drobnoustrojów obecnych w osadzie ściekowej.....	111
mgr inż. Eliza Hawrylik, mgr inż. Konrad Zaręba, dr hab. inż. Andrzej Butarewicz	
Charakterystyka formacji biofilmu i jego znaczenie w inżynierii środowiska i przemyśle spożywczym.....	124
inż. Natalia Zawrotna, mgr inż. Adriana Osińska, inż. Piotr Jachimowicz	

Ocena możliwości wykorzystania Wolfii bezkorzeniowej (wolfia arrhiza (L.) Horkel ex Wimm.) Oraz Azolli (azolla) w oczyszczaniu ścieków mleczskich.....	137
mgr inż. Radosław Żyłka	

Przegląd metod odzyskiwania związków fosforu ze ścieków i osadów ściekowych.....	148
mgr inż. Dawid Łapiński, prof. zw. dr hab. inż. Józefa Wiater	

mgr inż. Edyta Burdzik Niemiec¹⁾, dr hab. inż. Mariusz Dudziak prof. nzw. w Pol. Śl.²⁾
Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki
Instytut Inżynierii Wody i Ścieków

¹⁾ edyta.burdzik-niemiec@polsl.pl

²⁾ mariusz.dudziak@polsl.pl

PORÓWNANIE EFEKTYWNOŚCI WYBRANYCH PROCESÓW FIZYKOCHEMICZNYCH W ASPEKcie USUWANIA ESTROGENÓW I KSENOESTROGENÓW Z OCZYSZCZONYCH ŚCIEKÓW KOMUNALNYCH

Comparison of efficiency of selected physical and
chemical processes in terms of elimination estrogens
and xenoestrogens from wastewater
treatment plant effluent

Słowa kluczowe: separacja mikrozanieczyszczeń; procesy zaawansowanego utlenia-
niania; nanofiltracja; ultrafiltracja

Keywords: separation of micropollutants; advanced oxidation processes; nanofil-
tration; ultrafiltration

Streszczenie:

W ostatnich latach, w związku z rosnącym uprzemysłowieniem obserwuje się wzrost ilości mikrozanieczyszczeń obecnych w środowisku wodnym. Na szczególną uwagę w grupie tych zanieczyszczeń zasługują substancje wykazujące aktywność estrogeniczną. Związki te, oprócz wywoływania określonych efektów w śro-

dowisku organizmu (w tym również często efektu toksycznego) oraz zdolności do bioakumulacji są zdolne do łączenia się z receptorami estrogenowymi. Ich hormonalna aktywność jest wysoce niepożądana, ponieważ może prowadzić do szeregu zaburzeń hormonalnych i stanowić przyczynę wielu chorób. Stąd też wynika konieczność minimalizowania ich obecności w środowisku przyrodniczym. Omawiane mikrozanieczyszczenia nie są całkowicie usuwane w konwencjonalnych procesach oczyszczania ścieków, czy też uzdatniania wody. W związku z tym poszukuje się nowych alternatyw do powszechnie stosowanych procesów sorpcji czy koagulacji w przypadku uzdatniania wód powierzchniowych, a także innych konwencjonalnych systemów oczyszczania ścieków. W tym zakresie rozważane są techniki membranowe oraz procesy zaawansowanego utleniania. W pracy przedstawiono aktualny stan wiedzy dotyczący występowania mikrozanieczyszczeń estrogenicznych w środowisku wodnym oraz możliwości ich usuwania w wybranych procesach zaawansowanego utleniania oraz filtracji membranowej tj. ultra- i nanofiltracji.

WPROWADZENIE

Wzrost ogólnowsiatowego nacisku na zrównoważoną gospodarkę wodną zmienia priorytety badań w tym kierunku. Aktualnie największy nacisk kładzie się nie tylko na innowacyjność rozwiązań umożliwiających uzdatnianie wody i ponowne wykorzystanie ścieków, ale również ważny staje się aspekt ekonomiczny i ekologiczny [1]. Zwiększona liczba normowanych wskaźników jakości wody przeznaczonej do picia i na potrzeby gospodarcze zwraca również uwagę na problem obecności mikrozanieczyszczeń [2]. Wspomniane zanieczyszczenia, do których należą min. in. substancje endokrynnie aktywne z ang. Endocrine Disrupters Compounds (EDCs) stanowią mieszaninę substancji rozpuszczonych, która niekorzystnie wpływa na organizmy żywe występujące w wodach naturalnych. Omawiane mikrozanieczyszczenia nie są całkowicie usuwane w konwencjonalnych procesach oczyszczania ścieków, czy też uzdatniania wody. W tym zakresie aktualnie rozważane są techniki zaawansowanego utleniania i procesy membranowe.

MIKROZANIECZYSZCZENIA ESTROGENICZNE W ŚRODOWISKU WODNYM

Charakterystyka związków wykazujących aktywność estrogeniczną

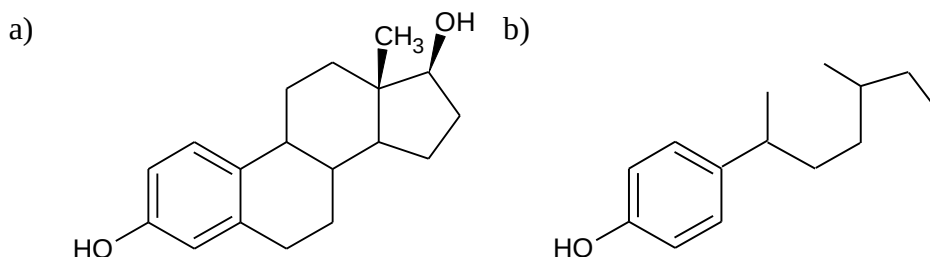
Mikrozanieczyszczenia organiczne to substancje chemiczne pochodzenia naturalnego lub antropogenicznego, które wykazują zróżnicowaną odporność na rozkład

mikrobiologiczny. Ponieważ ich stężenia zazwyczaj nie przekraczają w środowisku wodnym lub glebowym poziomu kilkudziesięciu $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ lub $\mu\text{g}/\text{g}$, stąd przedrostek „mikro”. Do najczęściej wymienianych mikrozanieczyszczeń organicznych występujących w środowisku naturalnym zaliczamy: pestycydy, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), środki powierzchniowo czynne (SPC), chlorowane związki organiczne (ChZO), dioksyne, furany, farmaceutyki, produkty do pielęgnacji ciała (PCPs) oraz substancje wykazujące aktywność estrogeniczną (EDCs).

Aktualnie największe obawy budzą wymienione jako ostatnie mikrozanieczyszczenia estrogeniczne, które zazwyczaj przenikają do środowiska wodnego w wyniku aktywności człowieka. Związki te, oprócz wywoływania określonych efektów w środowisku organizmu (w tym również często efektu toksycznego) oraz zdolności do biokumulacji są zdolne do łączenia się z receptorami estrogenowymi. Ich hormonalna aktywność jest wysoce niepożądana, ponieważ może prowadzić do szeregu zaburzeń hormonalnych i stanowić przyczynę wielu chorób. Stąd też wynika konieczność minimalizowania ich obecności w środowisku przyrodniczym [3-4].

Mikrozanieczyszczenia typu EDCs tworzą niejednorodną grupą związków - zarówno pod względem budowy jak i właściwości chemicznych, a jedyną łączącą je cechą jest wspomniana wcześniej aktywność hormonalna [5]. Właściwości fizyczno-chemiczne tych substancji takie jak: mała rozpuszczalność w wodzie, temperatury topnienia przekraczające 90°C , niskie prężności par i współczynniki Henry’ego oraz hydrofobowy charakter utrudniają ich eliminację ze środowiska wskutek naturalnych procesów fizycznych np. parowania z wody [6].

Wspomniana aktywność estrogeniczna związków należących do EDCs (np. nonylofenolu) wynika przede wszystkim z podobieństwa pomiędzy ich strukturą chemiczną, a strukturą naturalnego żeńskiego hormonu płciowego 17β -estradiolu (rys 1.).



Rys. 1. Podobieństwo struktury 17β -estradiolu (a) i jednego z izomerów oktylofenolu (b)

Źródło: własne

Źródła i poziomy stężen mikrozanieczyszczeń estrogenicznych w środowisku wodnym

Przed omówieniem źródeł mikrozanieczyszczeń estrogenicznych występujących w środowisku wodnym, które wykazują aktywność estrogeniczną, należy dokonać wyraźnego podziału na związki endokrynnie aktywne pochodzenia naturalnego (fitoestrogeny, mykoestrogeny) i antropogenicznego (ksenoestrogeny).

Do grupy ksenoestrogenów, występujących w środowisku naturalnym można zaliczyć substancje pochodzące z przemysłu, rolnictwa oraz procesów technologicznych. Należą do nich ftalany (stosowane w produkcji tworzyw sztucznych), alkilofenole (obecne w detergentach i środkach powierzchniowo czynnych), polichlorowane bifenyle (PCB; stosowane dawniej w urządzeniach elektrycznych), dioksyny (uwalniane ze spalarni), pestycydy chloroorganiczne, organohalogeny (stosowane jako środki zmniejszające palność), amidy (akrylamid; stosowany do obróbki termicznej żywności) oraz organochloryny (bisfenol A oraz pochodne oktylofenolu i nonylofenolu zawierające atomy chloru). Ostatnie wymienione związki są stosowane w przemyśle, głównie do tworzenia związków bardziej złożonych, które wchodzą w skład farb, lakierów, substancji pokrywających wewnątrz m.in. puszek z żywnością, wiele rodzajów plastików [7-8].

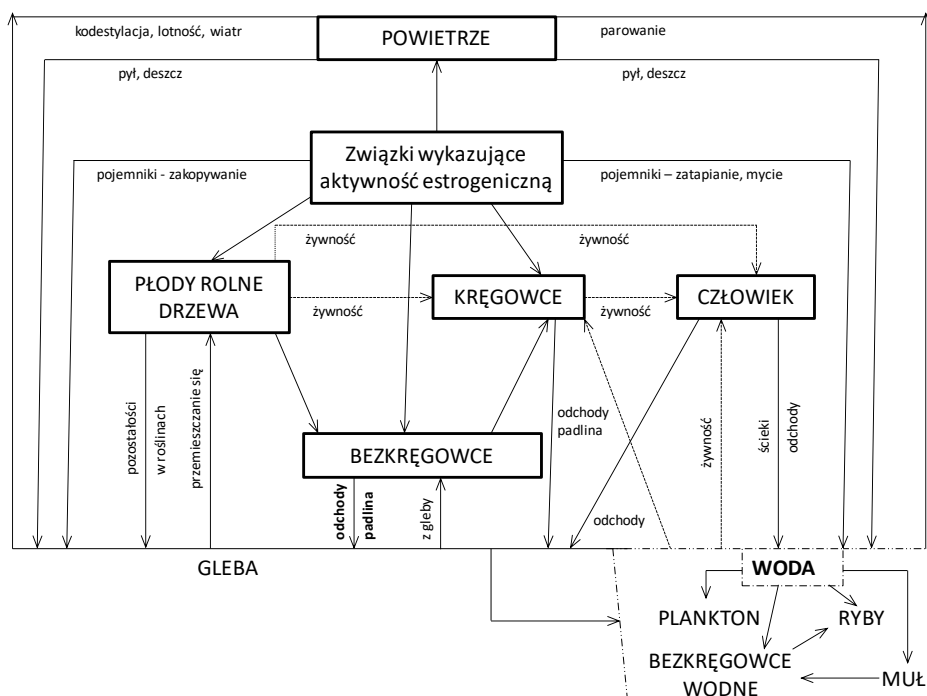
Do najlepiej dotychczas poznanej grupy związków wykazujących aktywność estrogeniczną należą fitoestrogeny. Są to polifenolowe związki izolowane z roślin. Ich budowa przypomina strukturę 17 β -estradiolu [9]. Można je znaleźć w wielu roślinach m.in. naryngenina występuje w grejpfrutach [10], w liściach zielonej herbaty znajduje się epigallokatechina, lignany zawarte są głównie w nasionach lnu oraz w większości owoców i warzyw.

Związkiem należącym do mykoestrogenów jest mykotoksyna zearalenon (ZEA). ZEA to niesteroidowy związek produkowany przez niektóre grzyby z gatunku *Fusarium* spp. Stanowi on zanieczyszczenie chleba i różnego rodzaju zbóż: kukurydzy, jęczmienia, pszenicy, ryżu, sorgo [11].

Przedstawiony na rysunku 2 schemat ukazuje drogi transportu EDCs do środowiska wodnego. Związki wykazujące aktywność estrogeniczną przede wszystkim dostają się do środowiska przez jego bezpośrednie skażenie, w wyniku utylizacji pojemników (mycie, zatapianie) oraz przenikając do żywności (np. z opakowań wmywany jest bisfenol A) i w wyniku obróbki termicznej - szczególnie akrylamid. Część wymienionych substancji, które są identyfikowane w żywności nie jest metabolizowana i przedostaje się wraz z wydzielinami do ścieków m.in. bytowych. Co raz częściej zdarza się, że oczyszczalnie mają problem z usunięciem tych związków, co w konsekwencji powoduje ich przedostawanie się do środowiska wodnego poprzez naturalne odbieralniki.

Można również wyróżnić inne drogi transportu EDCs do środowiska wodnego, które są natomiast związane z rolnictwem. Pierwszą kategorią wykorzystywanych

w rolnictwie ksenoestrogenów są pestycydy. Spływy powierzchniowe z obszarów rolniczych, gdzie stosuje się dane pestycydy dostają się do wód naturalnych. Drugą kategorię wykorzystywanych w rolnictwie związków są hormony. Do lat 90. ubiegłego wieku w Europie często stosowaną praktyką w hodowli zwierząt mięsnych, w szczególności bydła było podawanie paszy z domieszką estrogenów [12]. Część hormonów, które nie zostały zmetabolizowane w tkankach, przedostawała się wraz z odchodami do gleby, a następnie do rzek powodując zmiany hormonalne wśród żyjących tam organizmów, przede wszystkim ryb [13-14].



Rys. 2. Drogi transportu EDCs do środowiska wodnego

Źródło: własne

Występowanie w środowisku wodnym EDCs potwierdziły badania kontrolujące stan wód powierzchniowych w różnych częściach świata. Przykładowo stężenie bisfenolu A w wodach powierzchniowych w Stanach Zjednoczonych było w zakresie od 147 do 12000 ng/dm³ [15-16]. Ponadto w pracy Chen i in. [17] udokumentowali obecność bisfenolu A (90 ng/dm³), nonylofenolu (986 ng/dm³) oraz oktylofenolu (100 ng/dm³) w wodzie powierzchniowej stanowiącej źródło wody pitnej w Tajwanie. W tabeli 1 przedstawiono przykładowe dane dotyczące zawartości

wybranych mikrozanieczyszczeń wykazujących aktywność estrogeniczną w różnych strumieniach wodnych.

Tabela 1. Zawartość wybranych ksenoestrogenów w różnych strumieniach wodnych

Rodzaj i miejsce poboru próbki	Związek	
	BPA	EE2
	Stężenie [ng/dm ³]	
Woda powierzchniowa stanowiąca źródło wody pitnej, Taiwan	n.w. – 90	n.b.
Wody przybrzeżne, Hiszpania	n.w.	n.b.
Jeziora i rzeki stanowiące źródło wody pitnej, Hiszpania	n.b.	11,7 - 14
Rzeka Atibaia, Brazylia, São Paulo	25 – 84	n.w. – 25
Wody przybrzeżne, Polska, Gdańsk	5 - 278	n.b.
Wody przybrzeżne, Grecja, Saloniki	10,6 – 52,3	n.b.
Rzeka Han, Korea, Seul	19,2 - 324	n.b.
Jezioro Dianchi, Chiny	19,7	n.w.
Wody rzeczne i jeziora, Chiny	4 - 377	n.w. – 3,4

n.w. – nie wykryto; n.b. – nie badano.

Źródło: [15-17]

Oddziaływanie mikrozanieczyszczeń estrogenicznych na organizmy żywe

Ekspozycja na substancje wykazujące aktywność estrogeniczną może prowadzić do zaburzeń w wydzielaniu hormonów płciowych u człowieka, a w konsekwencji być przyczyną problemów z płodnością, a także czynnikiem ryzyka zachorowania na endometriozę, raka piersi, jajnika, nowotwory jąder czy inne nowotwory hormonozależne [18-19].

Poważne konsekwencje pociąga za sobą ekspozycja na fitoestrogeny płodów płci męskiej w okresie prenatalnym. Obserwacje McLachlana [20] potwierdzają, że kontakt z substancjami o działaniu estrogenowym, w okresie prenatalnym może powodować nieprawidłowości rozwojowe narządów płciowych. Wśród nieprawidłowości należy wymienić: niezstąpienie jąder, cysty najądrza lub pozostałości przewodów Mullera. Zmiany te występują z różnym nasileniem w zależności od dawki i czasu ekspozycji [21].

Opublikowano jednakże szereg prac ukazujących korzystny wpływ fitoestrogenów na organizm ludzki. Pozytywne działanie tych substancji wynika przede wszystkim z ich właściwościami antyoksydacyjnymi, obniżaniem poziomu cholesterolu, hamowaniem powstawania zakrzepów i zwiększeniem elastyczności naczyń oraz hamowaniem angiogenezy. To ostatnie zjawisko jest korzystne w przebiegu leczenia nowotworów [22].

Należy jednakże mieć na uwadze, że nieznajomość bezpiecznej długości okresów ekspozycji na związki hormonalne, na dzień dzisiejszy przekreśla możliwość

wykorzystania związków aktywnych estrogenicznie np. w terapii nowotworowej. Udowodniono, że zarówno ekspozycja w okresie płodowym, dzieciństwa, dojrzewania, jak i życiu dorosłym może doprowadzić do niepożądanych zmian w organizmie. Zmiany te nie obejmują tylko nieprawidłowości w układzie płciowym, prowadzących do zaburzeń płodności czy nowotworów gonad i dróg płciowych, ale działanie ksenoestrogenów znacznie wykracza poza układ płciowy. Ze względu na szerokie rozpowszechnienie receptorów estrogenowych, ksenoestrogeny są w stanie wywoływać działania niepożądane niemal we wszystkich tkankach i narządach. Dlatego niekontrolowana ekspozycja na ksenoestrogeny może być poważnym zagrożeniem dla zdrowia i życia człowieka [23].

Na niekorzystne działanie EDCs szczególnie narażone są organizmy wodne. Za najczęstsze skutki ich oddziaływania uważa się nieprawidłową budowę ryb i ptaków, partenogenezę, osłabioną reprodukcję, anomalia w budowie narządów rozrodczych, a także feminizację samców i maskulinizację samic w populacjach ryb [24]. W pracy [25] wykazano, że narażenie populacji słodkowodnych ryb z gatunku *Danio rerio* na EE2 spowodowało nieodwracalne zahamowanie ich zdolności rozrodczych. W innych badaniach przeprowadzonych na tej samej grupie organizmów, 21-dniowa ekspozycja na EE2 skutkowała obniżeniem masy ciała i masy gonad. U samców zaobserwowano o około połowę mniejszą masę jąder, a u samic zmiany były większe, gdyż masa jajników była blisko pięciokrotnie mniejsza w stosunku do organizmów z próby kontrolnej. Prawdopodobnie znaczne obniżenie masy jajników u samic tych ryb było spowodowane wykazaną w badaniach histopatologicznych chorobą ziarniniakową oraz pęcherzykową mineralizacją tkanek [26].

ZAAWANSOWANE PROCESY UTLENIANIA W USUWANIU MIKROZANIECZYSZCZEŃ ESTROGENICZNYCH

Aktualnie metoda osadu czynnego jest jednym z najpopularniejszych i najsukcesyjniejszych sposobów biologicznego oczyszczania ścieków bytowych, jednakże w przypadku eliminacji mikrozanieczyszczeń nie zawsze jest skuteczna. Mikrozanieczyszczenia ze względu na swoją budowę (np. policykliczność, występowanie różnych grup funkcyjnych) i właściwości fizykochemiczne (hydrofobowość, polarność itp.) ulegają biodegradacji w niewielkim stopniu. Eliminacji mikrozanieczyszczeń ze ścieków towarzyszy również zjawisko adsorpcji związków na kłaczkach osadu czynnego. Nie rzadko mikrozanieczyszczenia wykazują działanie toksyczne względem biocenozy osadu czynnego [27-28]. Stąd w ciągu ostatnich dziesięciu lat wzrosło zainteresowanie wykorzystaniem innych niekonwencjonalnych metod oczyszczania ścieków pod kątem usuwania mikrozanieczyszczeń. W tym zakresie stosowane są przede wszystkim techniki membranowe [27-29]. Rozpatrywany jest również aspekt rozbudowy ciągu oczyszczalni ścieków o nowe procesy. Do do-

czyszczania odpływów z komunalnych oczyszczalni ścieków proponowane są zaawansowane procesy utleniania (z ang. *Advanced Oxidation Processes* AOPs) [29].

AOPs umożliwiają wytwarzanie rodników hydroksylowych w ilości zapewniającej skuteczne oczyszczenie strumieni wodnych [30]. Wymienione rodniki hydroksylowe posiadają bardzo wysoki potencjał redoks (2,8 V), co umożliwia im szybkie i nieselektywne utlenianie toksycznych i trudnobiodegradowalnych związków organicznych [31]. Jest to szczególnie istotne z uwagi na fakt, że w ściekach identyfikowane są mikrozanieczyszczenia organiczne o różnym pochodzeniu. Wśród nich można wyróżnić mikrozanieczyszczenia pochodzenia naturalnego łącznie z toksynami (np. genisteina, daidzeina, zearalenon) i związki chemiczne wytwarzane przez człowieka (różne składniki leków, pestycydy, alkilofenole i wiele innych przemysłowych związków chemicznych) [27-31].

Charakterystyka procesu fotolizy oraz czynniki wpływające na jego efektywność

Do procesów zaawansowanego utleniania należą przede wszystkim procesy fotochemiczne, w których wolne rodniki hydroksylowe są indukowane promieniowaniem elektromagnetycznym. Podstawowym jednostkowym procesem stosowanym w tym zakresie jest proces fotolizy (UV) [32]. Mechanizm fotolizy opiera się na wzbudzeniu np. cząsteczki zanieczyszczenia przez absorpcję fotonu z widma emisyjnego wiązki promieniowania elektromagnetycznego. W przypadku bezpośredniej fotolizy bardzo ważnym parametrem jest długość fali, ponieważ gdy jego wartość przekracza 200 nm indukowane światło nie generuje wolnych rodników hydroksylowych, a obserwowane przemiany zanieczyszczeń wynikają z absorpcji kwantu promieniowania elektromagnetycznego.

Efektywność procesu fotolizy wyraźnie zależy od rodzaju usuwanego mikrozanieczyszczenia. Badania Esplugass'a i in. [33] wykazały, że stopień usunięcia wybranych farmaceutyków na drodze bezpośredniej fotolizy waha się od 5% dla karbamazepiny (lek psychotropowy) do 91% dla kwasu klofibrowego (lek stosowany w terapii zaburzeń lipidowych). Jak donoszą Neamtu i in. [34] w przypadku bisfenolu A, który jest typowym związkiem o pochodzeniu przemysłowym fotoliza praktycznie jest nieskuteczna. Prowadzi do rozkładu bisfenolu A na poziomie około 8%. Jednakże po zmianie warunków prowadzenia procesu tj. zamiana lampy niskociśnieniowej rtęciowej (moc lampy 15 W) na lampę metalohalogenkową (moc 250 W) możliwa jest eliminacja bisfenolu A na poziomie 40% [35]. Wyniki tych eksperymentów wskazują na selektywność procesu fotolizy oraz na zależność efektywności procesu od właściwego doboru źródła promieniowania.

Procesy zaawansowanego utleniania skojarzone w różnych konfiguracjach

Ze względu na fakt, że promieniowanie elektromagnetyczne jest wykorzystywane już od kilku lat na skalę techniczną do dezynfekcji wody pitnej lub ścieków prowadzone są również badania nad zwiększeniem efektywności fotolizy w aspekcie usuwania mikrozanieczyszczeń poprzez jej kojarzenie z innymi procesami w różnych konfiguracjach np. fotoliza i utlenianie nadtlutleniem wodoru (UV/H_2O_2), fotoliza i ozonowanie (UV/O_3), fotoliza katalizowana dwutlenkiem tytanu tzw. fotokataliza (UV/TiO_2), czy fotokataliza wspomagana węglem aktywnym (UV/TiO_2-AC). W ten sposób wykorzystując już istniejące instalacje i poprzez niewielkie modyfikacje układu możliwa będzie skuteczna degradacja różnych zanieczyszczeń, w tym mikrozanieczyszczeń estrogenicznych [36].

UV/H₂O₂

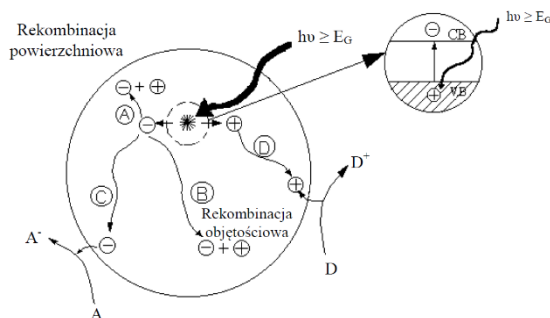
Według prac wielu autorów [32,37] zastosowanie nadtlutlenku wodoru podczas procesu fotolizy podnosi efektywność usuwania mikrozanieczyszczeń w znaczącym stopniu, w porównaniu do zastosowania tego procesu w układzie pojedynczym. Pod wpływem promieniowania UV dochodzi do bezpośredniej fotolizy cząsteczki nadtlutlenku wodoru i w konsekwencji generowane są rodniki hydroksylowe. W przypadku badań prowadzonych przez Esplugass'a i in. [33] dodanie 10 mg H_2O_2 do roztworu spowodowało wzrost stopnia eliminacji, praktycznie nierozkładalnej w procesie pojedynczej fotolizy karbamazepiny do poziomu 99%. Badania te potwierdziły, że połączenie obu procesów wywołuje efekt synergii różnych utleniaczy.

UV/O₃

Obiecująca wydaje się również konfiguracja łącząca fotolizę i ozonowanie (UV/O_3). W swoich badaniach Pengxiao i in. [38] porównali fotolizę, ozonowanie i proces łączny UV/O_3 pod kątem usuwania wybranych antybiotyków ze ścieków. Na podstawie uzyskanych wyników badań określono, że proces fotolizy okazał się całkowicie nieskuteczny pod kątem eliminacji antybiotyków. Efektywność procesu ozonowania zależała od czasu kontaktu ozonu z wodą. Zadawalające efekty usunięcia antybiotyków obserwowano po 30 minutowym czasie trwania procesu. Natomiast, w przypadku procesu łącznego fotoliza-ozonowanie po 10 minutowym czasie trwania procesu, stopień usunięcia antybiotyków wynosił około 90%. W układzie łącznym zaobserwowano również znaczne obniżenie toksyczności ścieków (ok. 58%).

przy użyciu TiO_2 w dawce $500 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ po 30 minutowym czasie naświetlania obniżyło się o około 90%.

Wyższa skuteczność procesu UV/ TiO_2 w porównaniu do procesu pojedynczej fotolizy wynika z złożoności jego mechanizmu. W procesie fotokatalizy w 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 [40,42]. Proces fotowzbudzenia półprzewodnika został schematycznie przedstawiony na rysunku 4 [43].



Rys. 4. Schemat fotowzbudzenia TiO_2 : A) rekombinacja powierzchniowa ładunków, B) rekombinacja objętościowa ładunków, C) utlenianie donora

Źródło: [43]

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 [43-44]. 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 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).

Podczas fotokatalizy z użyciem TiO_2 nierzadko powstają również produkty pośrednie oznaczające się bardzo wysoką toksycznością. Jednakże zjawisko to jest powszechne w trakcie realizacji procesów utleniania. Całkowitą mineralizację wspomnianego wcześniej salbutamolu jak i produktów ubocznych powstających w trakcie jego utleniania osiągnięto dopiero po 24 godzinnym czasie prowadzenia procesu [41].

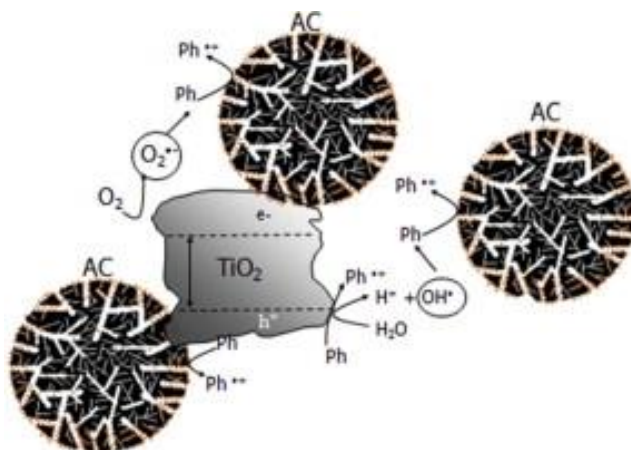
Tlenek tytanu ma jednak poważną wadę, absorbuje tylko promieniowanie ultrafioletowe tak więc proces fotokatalityczny może zachodzić tylko podczas naświetlania światłem z zakresu od 100 do 400 nm. W konsekwencji jednym z wiodących kierunków badań jest uzyskanie fotokatalizatorów na bazie TiO_2 , które byłyby aktywne również podczas naświetlania światłem widzialnym. Cel ten, czyli tzw. fotosensybilizację dwutlenku tytanu można osiągnąć stosując różne dodatki do samego dwutlenku tytanu lub modyfikując jego powierzchnię różnymi związkami organicznymi, jonami i kompleksami metali [45-46].

UV/ TiO_2 -AC

Aktualnie najwięcej uwagi poświęca się wykorzystaniu materiałów węglowych w celu zwiększenia efektywności TiO_2 , ze względu na ich wyjątkowe właściwości strukturalne i elektryczne [47-48]. Wykorzystuje się w tym celu materiały węglowe o różnym charakterze takie jak węgiel aktywny (AC), nanorurki węglowe oraz grafen.

Podstawową zaletą węgla aktywnego jest jego duża powierzchnia właściwa (zwykle od 900 do 1200 m^2/g), która umożliwia równomierne rozmieszczenie cząsteczek katalizatora np. TiO_2 w jego strukturze. W ten sposób powstały układ adsorbent-adsorbat (AC-TiO_2) pozwala osiągać wyższą efektywność eliminacji małych cząsteczkowych mikrozanieczyszczeń organicznych w porównaniu do procesu fotokatalizy prowadzanej wyłącznie z zastosowaniem TiO_2 .

Wspomniana wcześniej wysoka porowatość AC zapewnia wysoką zdolność adsorpcyjną wobec mikrozanieczyszczeń, a tym samym polepsza proces utleniania. Z kolei na rysunku 5 przedstawiono mechanizm oddziaływania układu AC-TiO_2 z fenolem [49]. Powierzchnia AC posiada wiele tzw. aktywnych centrów powierzchniowych, które prawdopodobnie generują powierzchnię sfery bogatą w elektrony. Te z kolei tworzą wiązania kowalencyjne z związkami organicznymi znajdującymi się w oczyszczanym roztworze [49]. Natomiast, na powierzchni katalizatora TiO_2 występujące oddziaływania pomiędzy katalizatorem, a rozpuszczonymi związkami organicznymi w oczyszczanym roztworze mają charakter dyspersyjny. Tak więc połączenie cząsteczek TiO_2 z węglem aktywnym, który adsorbuje zanieczyszczenia na swojej powierzchni umożliwia dodatkowy kontakt TiO_2 z zanieczyszczeniami.



Rys. 5. Proponowany mechanizm fotodegradacji fenolu w procesie UV/TiO₂-AC

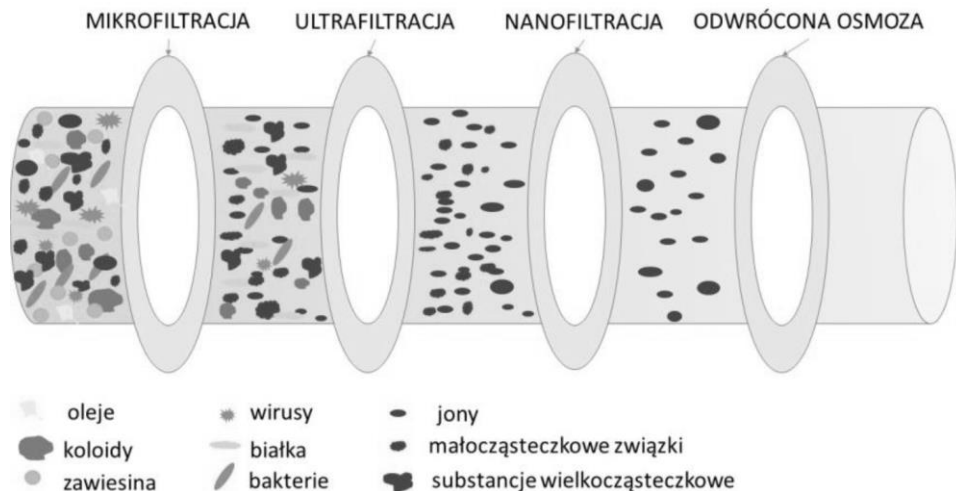
Źródło: [49]

CIŚNIENIOWE TECHNIKI MEMBRANOWE JAKO EFEKTYWNA METODA SEPARACJI ZWIĄZKÓW ESTROEGNICZNYCH ZE STRUMIENI WODNYCH

Charakterystyka ciśnieniowych procesów membranowych

Ciśnieniowe techniki membranowe należą do grupy procesów, które umożliwiają separację zanieczyszczeń na poziomie cząsteczkowym lub jonowym [50-52]. Najczęściej techniki membranowe stosuje się do odsalania wód słonych i produkcji wody ultraczystej, zmiękczenia wody oraz usuwania substancji organicznych w tym małych cząsteczkowych mikrozanieczyszczeń. W omawianych przypadkach oczyszczane media stanowią tzw. nadawę czyli strumień zasilający układ membranowy. Jest on rozdzielany na oczyszczony permeat i zatrzymany retentat [53-54].

Wśród ciśnieniowych procesów membranowych można wymienić mikrofiltrację (MF), ultrafiltrację (UF), nanofiltrację (NF) i odwróconą osmozę (RO). Zasadnicza różnica pomiędzy tymi procesami polega na zatrzymywaniu składników różniących się rozmiarem cząstek. Różnicuje je również ciśnienie transmembranowe, którego wartość jest odwrotnie proporcjonalna do wielkości porów membrany. Jednak wybór rodzaju procesu ciśnieniowego uwarunkowany jest głównie charakterem zanieczyszczeń występujących w oczyszczanych strumieniach wodnych, co schematycznie zostało przedstawione na rysunku 6 [55].



Rys. 6. Możliwości separacyjne w ciśnieniowych technikach membranowych

Źródło: [55]

Przedstawione na powyższych schemacie usuwanie zawiesin, koloidów oraz substancji wielkocząsteczkowych w procesach MF i UF jest efektem działania siła molekularnego. Natomiast w nanofiltracji mechanizm rozdziału wynika prawdopodobnie z zachodzących jednocześnie kilku zjawisk tj. oddziaływań międzycząsteczkowych i elektrostatycznych oraz procesu rozpuszczania i dyfuzji. Z kolei, istotą transportu w procesie odwróconej osmozy jest zjawisko rozpuszczania i dyfuzji. W pierwszym etapie substancja ulega rozpuszczeniu w membranie, a następnie dyfunduje przez nią wskutek działania przyłożonej siły napędowej [6].

Ze względu na rozbieżność mechanizmów odpowiedzialnych za właściwości separacyjne membran należących do różnych procesów membranowych do opisów ich właściwości wykorzystuje się różne wielkości. W konsekwencji wielkościami opisującymi charakterystykę transportowo-separacyjną membran ultrafiltracyjnych jest wartość cut-off definiowana także jako graniczna masa molowa (MWCO). Innymi słowy za pomocą tej wartości określona jest najmniejsza masa molowa substancji testującej (dekstrany, glikole polietylenowe, białka globularne) ulegająca retencji w co najmniej 90%. Wielkość MWCO jest coraz częściej wykorzystywana przez producentów membran do charakteryzowania membran nanofiltracyjnych i do odwróconej osmozy [56]. Jednak ich właściwości separacyjne są przede wszystkim oceniane na podstawie współczynników retencji jonów jedno i/lub dwuwartościowych (sole testujące: NaCl, MgSO₄).

Siłą napędową w ciśnieniowych procesach membranowych jest różnica ciśnień po obu stronach membrany, przy czym w zależności od procesu ciśnienie

transmembranowe przyjmuje inny zakres wartości. W tabeli 2 zestawiono podstawowe informacje o ciśnieniowych technikach membranowych.

Tabela 2. Charakterystyka ciśnieniowych technik membranowych

Proces membranowy	Ciśnienie transmembranowe [MPa]	Cut-off membran [kDa]	Współczynnik retencji soli [%]	Mechanizm separacji
Mikrofiltracja	0,01 - 0,2	>100	0	Sitowy
Ultrafiltracja	0,1 - 0,5	1 - 100	0	Sitowy
Nanofiltracja	0,5 - 2,0	0,15 - 1	40 – 60 NaCl 85-100 MgSO ₄	Rozpuszczania i dyfuzji, wykluczanie Donnana, oddziaływania międzycząsteczkowe
Odwrócona osmoza	1 - 10	<0,15	100 NaCl 100 MgSO ₄	Rozpuszczania i dyfuzji

Źródło: [6]

Należy podkreślić, że 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.

Usuwanie mikrozanieczyszczeń estrogenicznych z zastosowaniem ciśnieniowych technik membranowych

Jak wspomniano wcześniej wybór rodzaju procesu ciśnieniowego uwarunkowany jest głównie charakterem zanieczyszczeń występujących w oczyszczanych strumieniach wodnych. W związku z tym najbardziej odpowiednim procesem do usuwania małocząsteczkowych zanieczyszczeń organicznych o średnicy ok. 1 nm lub masie molowej 150-500 g/mol jest nanofiltracja. Wynika to przede wszystkim z właściwości fizykochemicznych membran nanofiltracyjnych. Rozmiar porów w warstwie naskórkowej tych membran nie przekracza 2 nm, a wartość granicznej

masy molowej kształtuje się w granicach od 150 do 500 Da (tabela 3.1). Dla porównania w procesie ultrafiltracji zatrzymywane są bakterie, koloidy oraz inne wysokocząsteczkowe zanieczyszczenia o średnicach od 2 do 50 nm lub których masa cząsteczkowa jest większa od 500 Da (tabela 3.1). Mimo to w literaturze przedmiotu prezentowane są przykłady dokumentujące współczynnik retencji mikrozanieczyszczeń w procesie ultrafiltracji kształtujący się w zakresie od 17 do 80% [57-58]. Retencja mikrozanieczyszczeń w tym przypadku jest powodowana efektem adsorpcji związku na membranie. W pracy [58] porównano skuteczność usuwania w ultrafiltracji kilkudziesięciu mikrozanieczyszczeń, które różniły się właściwościami fizykochemicznymi (pK_a , $\log K_{ow}$, masa molowa i moment dipolowy). Autorzy pracy wykazali, że wyższe współczynniki retencji uzyskano dla związków charakteryzujących się większą hydrofobowością określaną poprzez wartość $\log K_{ow}$. Wartość tego parametru determinuje intensywność zjawiska adsorpcji związku na membranie.

Współcześnie w obszarach zastosowania ultrafiltracji szczególną uwagę zwraca się na polimerowe membrany nanokompozytowe w których strukturach zostały wbudowane nanomateriały. Zastosowanie tych membran w usuwaniu małocząsteczkowych mikrozanieczyszczeń jest stosunkowo nowym rozwiązaniem. Jednakże dostępne dane literaturowe wskazują na duży potencjał tych membran w oczyszczaniu różnych strumieni wodnych [15, 59-60]. Wynika to przede wszystkim z obiecujących właściwości transportowo-separacyjnych zmodyfikowanych membran umożliwiających uzyskanie porównywalnych efektów jak w przypadku znacznie bardziej energochłonnego procesu nanofiltracji [55]. Za wymienione właściwości tych membran odpowiadają nanocząsteczki, które wpływają na ich budowę strukturalną i mechanizm separacji zanieczyszczeń [61]. Dla przykładu w pracy [62]) porównano efektywność oczyszczania ścieków przemysłowych w procesie ultrafiltracji realizowanym przy pomocy membrany polieterosulfonowej bez i z modyfikacją wielowarstwowymi nanorurkami węglowymi. W przypadku membrany modyfikowanej uzyskano lepsze efekty obniżenia ogólnych wskaźników zanieczyszczeń. Stopnie obniżenia wartości wskaźników ChZT i TDS (z ang. *Total Dissolved Solids*) wynosiły odpowiednio 90% i 94%. Ponadto w pracy [62] wykazano, że retencja małocząsteczkowego bisfenolu A może być również większa na membranie poddanej modyfikacji, niż bez tego zabiegu.

Podsumowanie

Problem występowania i toksyczności mikrozanieczyszczeń oraz związków aktywnych biologicznie w środowisku wodnym był tematem licznych dyskusji naukowych i politycznych w ostatnim dziesięcioleciu. Wzrost świadomości społecznej odnośnie nasilenia omawianego problemu i tym samym wzrost zagrożeń bezpośrednio związanych z tym zjawiskiem wpłynął na znaczące zwiększenie zain-

interesowania nowymi rozwiązaniami technologicznymi mającymi na celu skuteczne oczyszczanie i ochronę zasobów wodnych Ziemi. Jednocześnie zwraca się uwagę, aby wykorzystywane technologie były stosunkowo wydajne, tanie i spełniały szereg zasad zielonej chemii. Przykładem takich rozwiązań są procesy zaawansowanego utleniania kojarzone w różnych konfiguracjach jak również ciśnieniowe techniki membranowe z modyfikacją lub bez.

Literatura

- [1] Aquastat, Water Uses, Food Agric. Organ. United Nations; 2013.
- [2] UN-Water, International Decade for Action Water for Life 2005–2015, United Nations Dep. Econ. Soc. Aff.; 2013.
- [3] Whitten P., Patisaul H., *Cross-species and inter assay comparisons of phytoestrogen action*, Environmental Health & Perspective 2001, 109, s. 5-20.
- [4] Oski A., Kennelly E., *Phytoestrogens: a review of the present state of research*, Phytotherapy Research 2003, 17, s. 845-869.
- [5] Falconer I. R., Chapman H. F., Moore M. R., Ranmuthugala G., *Endocrine Disrupting Compounds: a review of their challenge to sustainable and safe water supply and water re-use*. Journal Environmental Toxicology 2006, 3, s. 101-112.
- [6] Dudziak M., *Separacja mikrozanieczyszczeń estrogenicznych wysokociśnieniowymi technikami membranowymi*. Monografia, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2013.
- [7] Matejczyk M., Zalewski P., *Związki endokrynne aktywne i ich aktywność biologiczna*, Kosmos. Problemy Nauk Biologicznych 2001, 290-291, s. 17-32.
- [8] Toyama Y., Suzuki-Toyota F., Maekawa M, Ito C., Toshimori K., *Adverse effects of bisphenol A to spermiogenesis in mice and rats*, Archives of Histology and Cytology 2004, 67, s. 373-381.
- [9] Wober J., Weisswange I., Vollmer G., *Stimulation of alkaline phosphatase activity in Ishikawa cells induced by various phytoestrogens and synthetic estrogens*, The Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology 2002, 83, s. 227-233.
- [10] Usui T., *Pharmaceutical prospects of phytoestrogens*, Endocrine Journal 2006, 53, s. 7-20.
- [11] Limer J., Speirs V., *Phyto-oestrogens and Brest cancer chemoprevention*, Breast Cancer Research 2004, 6, s. 119-127.
- [12] Andersson A. M., Skakkebaek N.E., *Exposure to exogenous estrogens in food: possible impact on human development and health*, European Journal of Endocrinology 1999, 140, s. 477-485.
- [13] Aravindakshan J., Gregory M., Marcogliese D. J., Fournier M., Cyr D. G., *Consumption of xenoestrogencontaminated fish during lactation alters adult male reproductive function*, Toxicological Sciences 2004, 81, s. 179-189.
- [14] Gardiner T., Ramberg J., *Plant estrogens: Importance in health and disease*, GlycoScience 2001, 2, s. 1-12.

-
- [15] Zhang S., Zhang Q., Darisaw S., Ehie O., Wang G., *Simultaneous quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs), and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in Mississippi river water*, in New Orleans, Louisiana, USA, Chemosphere 2007, 66, s. 1057-1069.
- [16] Kolpin D., Furlong E., Meyer M., Thurman E., Zaugg S., Barber A., Buxton H., *Pharmaceutical, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams a national reconnaissance*, Environmental Science & Technology 2002, 36, s. 1202-1211.
- [17] Chen H., Liang C., Wu Z., Chang E., Lin T., Chiang P., Wang G., *Occurrence and assessment of treatment efficiency of nonylphenol, octylphenol and bisphenol-A in drinking water in Taiwan*, Science of the total environment 2013, 449, s. 20-28.
- [18] Joffe M., *Are problems with male reproductive health caused by endocrine disruption*, Occupational and Environmental Medicine 2002, 58, s. 281-290.
- [19] Leffers H., Neasby M., Vandelbov B., Skakkebeak N. E., Jorgensen M., *Oestrogenic potencies of zeranol, estradiol, diethylstilbestrol, bisfenol A and genistein: implications for exposure assessment of potential endocrine disruptors*, Human Reproduction 2001, 16, s. 1037-1045.
- [20] McLachlan I. A., *Environmental signaling: what embryos and evolution teach us about endocrine disrupting chemicals*, Endocrine Reviews 2001, 22, s. 319-341.
- [21] Atanassowa N., McKinnel C., Walker M., Turner K. J., Fisher J. S., Morley M., Millar M. R., Groome N. P., Sharpe R. M., *Permanent effects of neonatal estrogen exposure in rats on reproductive hormone levels, Sertoli cell number and the efficiency of spermatogenesis in adulthood*, Endocrinology 1999, 140, s. 5364-5373.
- [22] Greim H. A., *The endocrine and reproductive system; adverse effects of hormonally active substances*, Pediatrics 2004, 113, s. 1070-1075.
- [23] Czupryńska K., Marchlewicz M., Wiszniewska B., *The influence of xenoestrogens on male reproductive system*, Postępy Biologii Komórki 2001, 34, s. 317-333.
- [24] Felis E., *Rozkład biomimetyków hormonalnych za pomocą zaawansowanych procesów utleniania*, Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk vol. 108, Gliwice 2013.
- [25] Schäfers C., Teigeler M., Wenzel A., Maack G., Fenske M., Segner H., *Concentration- and time-dependent effects of the synthetic estrogen, 17 α -ethinylestradiol, on reproductive capabilities of the Zebrafish, Danio rerio*, Journal of Toxicology and Environmental Health 2007, Part A, 70, s. 768-779.

- [26] Silva P., Rocha M., Cruzeiro C., Malhão F., Reis F., Urbatzka R., Monteiro R., Rocha E., *Testing the effects of ethinylestradiol and of an environmentally relevant mixture of xenosetrogens as found in the Douro River (Portugal) on the maturation of fish gonads – A stereological study using the zebrafish (Danio rerio) as model*, Aquatic Toxicology 2012, 124-125, s. 1-10.
- [27] Hai F.I., Li X., Price W.E., Nghiem L.D., *Removal of carbamazepine and sulfamethoxazole by MBR under anoxic and aerobic conditions*, Bioresource Technology 2001, 102, s. 10386-10390.
- [28] Tadkaew N., Hai F.I., McDonald J.A., Khan S.J., Nghiem L.D., *Removal of trace organics by MBR treatment: the role of molecular properties*, Water Research 2011, 45, s. 2439-2451.
- [29] Schumacher J., Gebicke W., Borgardt P., *Large scale application of the Fenton-reaction: Presentation of the FENTOX®- process and different practical realisations*. Programme end Executive Sumaries of 6th IWA Specialist Conference on Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment 2012. 7-9 May 2012, Goslar, Germany.
- [30] Glaze W.H., Kang J.W., Chapin D.H., *The chemistry of water treatment involving ozone hydrogen peroxide and ultraviolet radiation*, Ozone Science and Engineering 1987, 9, s. 335-342.
- [31] Pera-Titus M., Garc'ia-Molina V., Baños M.A., Gimenez J., Esplugas S., *Degradation of chlorophenols by means of advance oxidation processes: a general review*, Environmental 2014, 47, s. 219-256.
- [32] Pereira V.J., Galinha J., Crespo M.T., Crespo J.G., *Integration of nanofiltration, UV photolysis, and Advance Oxidation Processes for the removal of hormones from surface water sources*, Separation and Purification Technology 2012, 95, s. 89-96.
- [33] Esplugas S., Gimenez J., Contreras S., Pascual E., Rodriguez M., *Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation*, Water Research 2002, 36, s. 1034-1042.
- [34] Neamtu M., Frimmel F.H., *Degradation of endocrine disrupting bisphenol A by 245 nm irradiation in different water matrices and effect on yeast cells*, Water Research 2006, 40, s. 3745-3750.
- [35] Peng Z., Wu F., Deng F., *Photodegradation of bisphenol A in simulated Lake water containing alga, humic acid and ferric ions*, Environmental Pollution 2006, 114, s. 840-846.
- [36] Aga S.D., *Fate of Pharmaceuticals in the Environment and Water Treatment System*. CRC Press 2006, Boca Raton, London, New York.

-
- [37] Gottschalk C., Libra J.A., Saupe A., *Ozonation of water and wastewater. A practical guide to understanding ozone and its application*. Wiley-VCH 2000, Weinheim, New York, Brisbane, Singapore, Toronto.
- [38] Pengxiao L., Hanmin Z., Yujie F., Fenglin Y., Jianpeng Z., *Removal of trace antibiotics from wastewater: A systematic study of nanofiltration combined with ozone-based advanced oxidation process*, Chemical Engineering Journal 2014, 240, s. 211-220.
- [39] Legrini O., Oliveros E., Braun M., *Photochemical processes for water treatment*, Chemical Reviews 1993, 93, s. 671-698.
- [40] Konstantinou I.K., Albanis T.A., *Photochemical fate of organic biocides in the aquatic environment*, Applied Catalysis B 2004, 49, s. 1-14.
- [41] Sakkas V.A., Calza P., Medana C., Villioti A.E., Baiocchi C., Pelizzetti E., Albanis T., *Heterogeneous photocatalytic degradation of the pharmaceutical agent salbutamol in aqueous titanium dioxide suspension*, Environmental 2007, 77, s. 135-144.
- [42] Ziółek M., Nowak I., *Kataliza heterogeniczna: wybrane zagadnienia*, Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza, Poznań 1999.
- [43] Carp O., Huisman C.L., Reller A., *Photoinduced reactivity of titanium dioxide*, Progress in Solid State Chemistry 2004, 1, s. 33-177.
- [44] Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W., Bahnemann D.W., *Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis*, Chemical Reviews 1995, 95, s. 69-96.
- [45] Kaniou S., Pitarakis K., Barlagianni I., Poullos I., *Factors affecting diclofenac decomposition in water by UV-A/TiO₂ photocatalysis*, Chemosphere 2005, 60, s. 372-380.
- [46] Serp P., Figueiredo J.L.(Eds.), *Carbon Materials for Catalysis*, John Wiley & Sons 2009.
- [47] Leary R., Westwood A., *Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO₂ photocatalysis*, Carbon 2011, 49, s. 741-772.
- [48] 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 2013, 142-143, s. 101-111.
- [49] Rey A., Faraldos M., Bahamonde A., Casas J.A., Zazo J.A., Rodríguez J.J., *Role of the activated carbon surface on catalytic wet peroxide oxidation*, Industrial & Engineering Chemistry Research 2008, 47, s. 8166-8174.
- [50] Baker R.W.L., *Membrane technology and applications*. John Wiley and Sons 2012.

- [51] Drioli E., Giorno L., *Membrane operations: innovative separations and transformations*. John Wiley and Sons 2009.
- [52] Norman N.L., *Advanced Membrane Technology and Applications*. John Wiley and Sons 2008.
- [53] Hu J.Y., Jin X., Ong S.L., *Rejection of estrone by nanofiltration: Influence of solution chemistry*, Journal of Membrane Science 2007, 302, s. 188-196.
- [54] Xu P., Drewes J., Kim T., Bellona C., Amy G., *Effect of membrane fouling on transport of organic contaminants in NF/RO membrane applications*. Journal of Membrane Science 2006, 279, s. 165-175.
- [55] Kamińska G., *Doczyszczanie ścieków komunalnych po oczyszczaniu biologicznym z zastosowaniem procesu sorpcji i ciśnieniowych technik membranowych*. Rozprawa doktorska. Gliwice 2015.
- [56] Cardoso de Oliveira R., Docê R., Davantel de Barros S., *Clarification of passion fruit juice by microfiltration: Analyses of operating parameters, study of membrane fouling and juice quality*, Journal of Food Engineering 2012, 111, s. 432-439.
- [57] Acero J.L., Benitez F.J., Teva F., Leal A.I., *Retention of emerging micropollutants from UP water and a municipal secondary effluent by ultrafiltration and nanofiltration*, Chemical Engineering Journal 2010, 163, s. 264-272.
- [58] Yoon Y., Westerhoff P., Snyder S., Wert E., *Nanofiltration and ultrafiltration of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals and personal care products*, Journal of Membrane Science 2006, s. 270, 88-10.
- [59] Saranya R., Arthanareeswaran G., Dionysiou D., *Treatment of paper mill effluent using polyethersulfone/functionalized multiwalled carbon nanotubes based nanocomposite membranes*, Chemical Engineering Journal 2014, 236, s. 369-377.
- [60] Koseoglu-Imer D., *The determination of performances of polysulfone (PS) ultrafiltration membranes fabricated at different evaporation temperatures for the pretreatment of textile wastewater*, Desalination 2013, 316, s. 110-119.
- [61] Vatanpour V., Madaeni S., Moradian R., Zinadini S., Astinchap B., *Fabrication and characterization of novel antifouling nanofiltration membrane prepared from oxidized multiwalled carbon nanotube/polyethersulfone nanocomposite*, Journal of Membrane Science 2011, 375, s. 284-294.

-
- [62] Niedergall K., Bach M., Hirth T., Tovar G., Schiestel T., *Removal of micropollutants from wastewater by nanocomposite membrane adsorbers*, Separation and Purification Technology 2014, 131, s. 60-68.

mgr inż. Nicole Nawrot¹⁾, dr hab. inż. Ewa Wojciechowska
Politechnika Gdańska, Wydział Inżynierii Lądowej i Środowiska
Katedra Inżynierii Sanitarnej

¹⁾ nawrotnicole@wp.pl

OSADY POWSTAJĄCE W SYSTEMIE KANALIZACJI DESZCZOWEJ ZLEWNI ZURBANIZOWANEJ - PRZEGLĄD LITERATURY

Evaluation of the quality of sediments
from the stormwater drainage system
in urban area - literature review

Słowa kluczowe: kanalizacja deszczowa, osady, fitoremediacja, metale ciężkie

Keywords: stormwater drainage system, sediments, phytoremediation, heavy metals

Streszczenie:

Podstawowym zadaniem kanalizacji deszczowej jest bezpieczne odprowadzenie wód opadowych i roztopowych z terenu zlewni do odbiornika. Z przepływem ścieków deszczowych bezpośrednio związane jest tworzenie się osadów w całym systemie kanalizacyjnym. Oprócz zawiesiny do osadów trafiają również zaadsorbowane zanieczyszczenia z terenów spływu. Osady tworzą się przede wszystkim w tych elementach systemu kanalizacji deszczowej, w których warunki przepływu ścieków umożliwiają sedymentację zawiesiny – wpusty deszczowe, osadniki, separatory a także zbiorniki retencyjne. Skład osadów jest bezpośrednio związany z charakterem i sposobem zagospodarowania zlewni, pośrednio z zanieczyszczeniem powietrza atmosferycznego oraz własnościami opadu jako nośnika zanie-

czyszczeń. Niniejszy artykuł stanowić będzie przegląd literatury przedmiotu z zakresu charakterystyki osadów pochodzących z kanalizacji deszczowej systemu rozdzielczego, ze szczególnym uwzględnieniem metali ciężkich zdeponowanych w osadach na terenie zlewni zurbanizowanej oraz wybranych metod ich zagospodarowania. Przedstawiono metody mogące służyć do klasyfikacji osadów pochodzących z systemu kanalizacji deszczowej. Opisano metody przydatne do rekultywacji osadów z wykorzystaniem roślin – metody fitoremediacji, wraz z wynikami analizy specyjacyjnej poszczególnych metali ciężkich.

Wprowadzenie

System rozdzielczy odprowadzania ścieków dominuje w większych aglomeracjach miejskich w Polsce [6]. Kanały deszczowe odprowadzają ścieki opadowe lub roztopowe powstające na terenie zlewni do odbiorników - rzek, jezior, zbiorników wodnych. System kanalizacyjny wyposażony jest w podstawowe elementy do podczyszczania ścieków deszczowych i separacji zanieczyszczeń [5], które powinny zostać zatrzymane przed wylotem ścieków deszczowych do odbiorników. Te elementy infrastruktury kanalizacyjnej to wpusty deszczowe, osadniki, separatory oraz zbiorniki retencyjne. Na obszarach zurbanizowanych ilość osadów powstających w tych urządzeniach jest różna i zazwyczaj trudna do oszacowania. Wynika to przede wszystkim z braku konieczności przeprowadzania monitoringu oraz badań osadów. Elementem najczęściej analizowanym i kontrolowanym są stężenia zanieczyszczeń w ściekach deszczowych, dla których określono wartości dopuszczalne, które stanowią o możliwości odprowadzenia wód deszczowych do odbiornika-gruntowego lub wodnego [26]. Źródłem zanieczyszczeń ścieków deszczowych zlewni zurbanizowanej jest najczęściej ruch uliczny (wycieki paliw i płynów samochodowych, zużywanie się opon, klocków hamulcowych, ścieranie się nawierzchni drogowej), pyły atmosferyczne, produkty spalania paliw oraz w mniejszym stopniu nawozy i środki ochrony roślin na terenach zielonych [1]. Istotna dla stężenia zanieczyszczeń w ściekach deszczowych jest pora roku. Najistotniejsza z punktu widzenia ilościowej i jakościowej oceny osadów sedymentujących w obiektach kanalizacji deszczowej jest zawiesina zawarta w ściekach deszczowych. Zawiesina pełni ważną funkcję w transportowaniu innych zanieczyszczeń. W ściekach deszczowych pochodzących ze zlewni zurbanizowanej (miejskiej i przemysłowej) dominuje zawiesina mineralna nad organiczną. Stanowi ona ok.80-99% zawiesiny ogólnej. Udział zawiesiny organicznej wzrasta nieco jesienią (koniec okresu wegetacyjnego drzew i krzewów – opadanie liści) oraz jest wyższy dla terenów zielonych i placów targowych. Charakterystyka ścieków deszczowych w znacznym stopniu przekłada się na jakość osadów odkładanych w obiektach kanalizacji deszczowej. Właściwości osadów zależą również od ilości i rozmieszczenia elementów systemu kanalizacji deszczowej, w których następuje sedymentacja zawiesin. Analizując doniesienia

literaturowe na temat ścieków deszczowych (Królikowski i in. 2005) można zauważyć, że większość badań koncentruje się na jakości ścieków deszczowych i metodach ich oczyszczania, natomiast znacznie mniej uwagi poświęca się problematyce związanej z ilością i jakością osadów powstających w systemie kanalizacyjnym. Mając świadomość występowania osadów w kanalizacji deszczowej należy wziąć pod uwagę fakt, że w celu utrzymania prawidłowej pracy systemu, osady należy cyklicznie usuwać i w sposób prawidłowy zagospodarować lub unieszkodliwić. W tym celu niezbędna jest znajomość składu osadów, w tym zawartość związków mineralnych, organicznych oraz zanieczyszczeń pochodzenia antropogenicznego. Należy ocenić w jakim stopniu osady pochodzące z kanalizacji deszczowej są zanieczyszczone oraz czy stanowią zagrożenie dla środowiska i zdrowia ludzi. Niestety w Polsce nie ma dotychczas regulacji prawnych dotyczących jakości osadów pochodzących z kanalizacji deszczowej oraz wytycznych ich oczyszczania i bezpiecznego zagospodarowania. Niemniej jednak istnieje kilka klasyfikacji, które mogą być przydatne również w ocenie osadów pochodzących z obiektów kanalizacji deszczowej. Są to m.in. kryteria geochemiczne opracowane przez Państwowy Instytut Geologiczny PIB [8], kryteria ekotoksykologiczne PEC (Probable Effects Concentration) [7], klasyfikacja niemiecka LAWA z 1997r. (Lander-Arbeitsgemeinschaft Wasser) [25] oraz kryteria zgodne z Rozporządzeniami Ministra Środowiska [31,32,33]. W niniejszej pracy zebrano dostępne informacje i dane dla osadów pochodzących z kanalizacji deszczowej oraz osadów dennych zdeponowanych w zbiornikach retencyjnych, do których doprowadzane są spływy opadowe ze zlewni zurbanizowanej. Zestawiono spostrzeżenia z wyników badań przeprowadzanych w kraju i za granicą oraz korelacje pomiędzy poszczególnymi wskaźnikami zanieczyszczeń. Opisano metodę fitoremediacji z udziałem makrofitytów akumulujących metale ciężkie, która może służyć do uzdatniania osadów. Podjęto temat analizy specjacyjnej metali ciężkich w osadach dennych, która jest niezbędna do oceny skali potencjalnego zagrożenia dla środowiska. Artykuł zawiera wskazówki dotyczące badań osadów pochodzących z systemu kanalizacji deszczowej, w tym ze zbiorników retencyjnych.

Oceny ilościowe osadów z urządzeń kanalizacji deszczowej i zbiorników retencyjnych

Ilość osadów powstających w obiektach systemu kanalizacji deszczowej zależy od wielu czynników. Oszacowanie ich ilości często może być obarczone istotnym błędem. Nagromadzanie osadów zależy od ich uwodnienia, składu granulometrycznego oraz efektów sedymentacji w urządzeniach. Przy projektowaniu elementów systemu kanalizacji deszczowej niezbędne jest oszacowanie objętości powstających osadów w celu doboru odpowiedniej wielkości osadnika, a w odniesieniu do zbiorników retencyjnych można na tej podstawie określić częstotliwość usuwania na-

gromadzonych osadów dennych. Najskuteczniejszym sposobem oceny ilości powstających osadów jest jak dotąd prowadzenie obserwacji istniejących urządzeń tego typu przez minimum rok (Królikowski i in. 2005) [1]. Publikowane w literaturze dane są bardzo rozbieżne. Dane przytoczone przez Królikowskiego i in. [1] podają oszacowaną ilość zawieszin usuwanych rocznie z powierzchni terenów o różnym sposobie zagospodarowania. Ilość zawieszin odprowadzanych z centrów miast w ciągu roku wynosi minimum 490 [kg/ha-rok], maksimum 4280 [kg/ha-rok], średnio 1590 [kg/ha-rok]. Dla terenów przemysłowych wartości te kształtują się na poziomie minimum 450 [kg/ha-rok], maksimum 1700 [kg/ha-rok], średnio 720 [kg/ha-rok]. Dąbrowski [17] podaje ilość odprowadzonej zawiesziny z jednego hektara szczelnej powierzchni przez spływy deszczowe na terenach kilku zlewni od 347 do 2340 kg zawiesziny, przeciętnie 487 [kg/ha-rok]. Jednak ładunek zawiesziny odprowadzonej w ciągu roku w przeliczeniu na hektar powierzchni uszczelnionej nie przekłada się bezpośrednio na ilość powstających osadów w obiektach systemu kanalizacji deszczowej. W celu oceny jakości osadów pochodzących z obiektów kanalizacji deszczowej systemu rozdzielczego należy przeprowadzić badania właściwości fizykochemicznych osadów metodami akredytowanymi i podanymi w Polskich Normach. Badania poszczególnych właściwości wykonuje się zgodnie z:

- pH - metoda potencjometryczna - PN-EN 12176 : 2004 „Oznaczanie wartości pH. Charakterystyka osadów ściekowych”
- barwa, zapach, konsystencja – metoda organoleptyczna, opisowa
- uwodnienie - PN-EN 12880: 2004 „Charakterystyka osadów ściekowych. Oznaczenie suchej pozostałości i zawartości wody”
- skład granulometryczny - PN-R-04032: 1998 „Gleby i utwory mineralne – Pobieranie próbek i oznaczanie składu granulometrycznego”
- zawartość suchej masy [% s.m.] - suszenie w temperaturze 105°C, ważenie, wg PN-78/C-04541. „Woda i ścieki. Oznaczanie suchej pozostałości, pozostałości po prażeniu, straty przy prażeniu oraz substancji rozpuszczonych, substancji rozpuszczonych mineralnych i substancji rozpuszczonych lotnych”
- pozostałość po prażeniu [% s.m.] - prażenie suchej pozostałości w temperaturze 550°C, ważenie, wg PN-78/C-04541. „Woda i ścieki. Oznaczanie suchej pozostałości, pozostałości po prażeniu, straty przy prażeniu oraz substancji rozpuszczonych, substancji rozpuszczonych mineralnych i substancji rozpuszczonych lotnych”
- strata po prażeniu [% s.m.] – „strata po prażeniu = zawartość suchej masy – pozostałość po prażeniu”, wg PN-78/C-04541. „Woda i ścieki. Oznaczanie suchej pozostałości, pozostałości po prażeniu, straty przy prażeniu oraz substancji rozpuszczonych, substancji rozpuszczonych mineralnych i substancji rozpuszczonych lotnych”
- azot ogólny Kjeldahla [% s.m., g/kg s.m.] - PN-EN 16169: 2012

- fosfor ogólny [% s.m., g/kg s.m.] - PN-EN 13346: 2002, PN-EN 14672: 2006
- zawartość metali ciężkich: ołów (Pb), cynk (Zn), kadm (Cd), rtęć (Hg), nikiel (Ni), miedź (Cu) i chrom (Cr) [mg/kg s.m.] - spektrometria absorpcji atomowej po mineralizacji w wodzie królewskiej lub stężonych kwasach ASA, PN-EN 13657: 2006
- oznaczenie substancji ropopochodnych [mg/kg s.m.] - PN-EN 14039: 2008 „Charakterystyka odpadów. Oznaczenie zawartości węglowodorów w zakresie od C10 do C40 za pomocą chromatografii gazowej”.

Klasyfikacje osadów

Na podstawie analizy doniesień literaturowych przedstawiono kilka kryteriów mogących służyć do klasyfikacji osadów pochodzących z systemu kanalizacji deszczowej. Klasyfikacje mogą być przydatne do oceny osadów dennych zbiorników retencyjnych, natomiast przy ocenie osadów z osadników separatorów i wpustów deszczowych mogą stanowić tło porównawcze.

Kryteria geochemiczne opracowane przez Państwowy Instytut Geologiczny PIB

Propozycję klasyfikacji geochemicznej osadów wodnych przedstawiły jako pierwsze Bojakowska i Sokołowska (1998) [8]. Klasyfikacja ta przedstawia trzy klasy czystości osadów. Do określenia wartości granicznej dla I klasy czystości osadów kierowano się zasadą, która jako zawartość anomalną pierwiastka w środowisku przyjmuje stężenie wyższe od sumy średniej zawartości tego pierwiastka i dwóch odchyłeń standardowych określonych dla badanej populacji. Dodatkowo klasyfikacja geochemiczna uwzględnia tła geochemiczne dla poszczególnych pierwiastków, które stanowią często próg detekcji stosowanych metod analitycznych.

Tabela 1. Klasyfikacja osadów na podstawie kryteriów geochemicznych osadów wodnych w ppm [mg/kg] [8]

Metal	Tło geochemiczne	Klasa czystości		
		I	II	III
Cynk (Zn)	48	<200	<1000	<2000
Ołów (Pb)	10	<50	<200	<500
Miedź (Cu)	6	<20	<100	<200
Nikiel (Ni)	5	<30	<50	<100
Chrom (Cr)	5	<20	<100	<500
Kadm (Cd)	<0,5	<1	<5	<20
Rtęć (Hg)	<0,05	<0,1	<0,5	<1,0

Źródło: Bojakowska I., Sokołowska G., Geochemiczne klasy czystości osadów wodnych, Przegląd Geologiczny, vol 46, nr 1, 1998

Klasyfikacja ekotoksykologiczna

Badania ekotoksykologiczne pozwalają na ocenę wpływu zanieczyszczeń zawartych w osadach dennych (związków metali ciężkich, radionuklidów, hydrofobowych związków organicznych) na eliminację ważnych ekologicznie grup organizmów bentosowych. Klasyfikacje ekotoksykologiczne służą do szacowania narażenia biocenozy osadów dennych w zbiornikach wodnych w obecności substancji kumulujących się w osadach, które mogą również ulegać desorpcji do fazy wodnej. Na świecie opracowano liczne metody określenia standardów jakości (SQG – Sediment Quality Guidelines) [7], które stosuje się do oceny zagrożenia wywołanego obecnością związków organicznych i metali ciężkich w osadach dennych. Niektórymi ze wskaźników opartych na metodach empirycznych są wskaźniki ERL i ERM (Effects Range-Low, Effects Range-Median (Long i in.1995) [28]), TEL i PEL (Threshold Effects Level, Probable Effects Level (ANZECC 1997) [30]), SLC (Screening Level Concentration (MacDonald 1994) [29]). Stężenia poniżej których nie odnotowuje się szkodliwych ekologicznie efektów są ograniczone przez poziomy efektów progowych, czyli m.in. wskaźniki TEL, ERL oraz SLC. Wskaźniki PEL oraz ERM określają poziomy przeciętnych efektów, przy których występują negatywne oddziaływania na organizmy żywe. Przykładowe wartości opisanych wskaźników dla WWA zaprezentowano w tabeli poniżej.

Tabela 2. Wartości SQG dla wybranych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych [7]

Związek chemiczny	SQG μkg				
	Poziom efektów progowych			Poziom przeciętnych efektów	
	SLC	TEL	ERL	PEL	ERM
Antracen	160	50	90	240	1100
Naftalen	410	30	160	390	2100
Benzo[a]piren	400	90	430	760	1600

Źródło: Kalinowski R., Załęska-Radziwiłł M., Wyznaczanie standardów jakości osadów dennych na podstawie badań ekotoksykologicznych, Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych, nr 40, 2009

Wartości progowe stężeń zanieczyszczeń uzyskiwane przy użyciu różnych metod znacznie się od siebie różnią, nawet wówczas gdy należą do tej samej klasy. Bezpiecznie zatem jest korzystać z najbardziej restrykcyjnych wartości, które są reprezentowane przez wskaźniki TEL oraz PEL.

Klasyfikacja LAWA z 1997 r. (Lander-Arbeitsgemeinschaft Wasser)

Została opracowana we współpracy z Federalną Agencją Ochrony Środowiska (Umweltbundesamt) w Niemczech w 1997r. [25]. Klasyfikacja ta dzieli wody, osady dennie oraz zawiesiny na siedem klas czystości, w zależności od stopnia zanieczyszczenia tych składników ekosystemu wodnego metalami ciężkimi. Klasa I charakteryzuje osady niezanieczyszczone, bez ingerencji antropogenicznej. Klasa I-II określa osady niezanieczyszczone lub z bardzo niewielką ingerencją antropogeniczną. Klasa II osady umiarkowanie zanieczyszczone, stanowi odniesienie dla pozostałych poziomów zanieczyszczenia. Klasa II-III - stanowi dwukrotność klasy II - określa umiarkowane do znacznego zanieczyszczenie osadów, klasa III - stanowi czterokrotność klasy II - określa znaczne zanieczyszczenie, klasa III-IV - stanowi ośmiokrotność klasy II - oznacza bardzo silne zanieczyszczenie, klasa IV – oznacza większe niż ośmiokrotne przekroczenie klasy II – oznacza bardzo silne zanieczyszczenie. Wartością porównawczą jest średnioroczna zawartość metali ciężkich wyrażona w mg/kg.

Tabela 3. Stężenie poszczególnych metali ciężkich w mg/kg dla poszczególnych klas czystości osadów – klasyfikacja LAWA

Metal	Klasa czystości						
	I	I-II	II*	II-III	III	III-IV	IV
Cynk (Zn)	≤100	≤150	≤200	≤400	≤800	≤1600	>1600
Ołów (Pb)	≤25	≤50	≤100	≤200	≤400	≤800	>800
Miedź (Cu)	≤20	≤40	≤60	≤120	≤240	≤480	>480
Nikiel (Ni)	≤30	≤40	≤50	≤100	≤200	≤400	>400
Chrom (Cr)	≤80	≤90	≤100	≤200	≤400	≤800	>800
Kadm (Cd)	≤0,3	≤0,6	≤1,2	≤2,4	≤4,8	≤9,6	>9,6
Rtęć (Hg)	≤0,2	≤0,4	≤0,8	≤1,6	≤3,2	≤6,4	>6,4

Źródło: LAWA-Arbeitskreis „Zielvorgaben” in Zusammenarbeit mit LAWA-Arbeitskreis „Qualitative Hydrologie der Fließgewässer”, Beurteilung der Wasserbeschaffenheit von Fließgewässern in der Bundesrepublik Deutschland – Chemische Gewässergüteklassifikation, Berlin 1998

Klasyfikacje według Rozporządzeń Ministra Środowiska

Dotychczas w Polsce - również jako tło porównawcze do oceny stopnia zanieczyszczenia osadów zdeponowanych w systemie kanalizacji deszczowej - stosowano trzy Rozporządzenia Ministra Środowiska. Pierwsze z nich to Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 16 kwietnia 2002r. w sprawie rodzajów oraz substancji, które powodują, że urobek jest zanieczyszczony (Dz.U. 2002 nr 55 poz. 498) [31] stanowiło podstawę do 2012 w programie oceny jakości osadów dennych i jezior „Monitoring osadów dennych rzek i jezior” nadzorowanym przez Departament Monitoringu w Głównym Inspektoracie Ochrony Środowiska. W styczniu 2013r. status aktu prawnego uznano za nieobowiązujący ze względu na uchyloną podstawę prawną. Zgodnie z tym Rozporządzeniem wartości wskaźników zanieczyszczeń plasowały się według danych w Tabeli 4. Do września 2016 roku obowiązywało Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi (Dz.U. 2002 nr 165 poz. 1389) [32], które zostało uchylone na rzecz Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 1 września 2016r. w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi (Dz.U. 2016 nr 0 poz.1395) [33]. W punkcie 2 paragrafu 3.1. Rozporządzenia zaznaczone jest, iż podane dopuszczalne wartości nie dotyczą gruntów pod wodami, czyli nie dotyczą bezpośrednio osadów dennych. Natomiast w punkcie 3 paragrafu 3.1. można odnaleźć w grupie gruntów II, w podpunktach e i f, informację, że obejmują grunty pod stawami (oznaczane jako „Wsr”) oraz grunty pod rowami (oznaczane jako „W”). Niemniej jednak dość często korzysta się z wartości zamieszczonych w Rozporządzeniach w kontekście porównawczym. Należy dodać, iż podane tutaj wartości graniczne nie są wysoce restrykcyjne.

Tabela 4. Wartości graniczne stężeń zanieczyszczeń dla Rozporządzeń Ministra Środowiska według których podejmuje się klasyfikację osadów pochodzących z systemu kanalizacji deszczowej

	RMŚ 16 IV 2002 (Dz.U. 2002 nr 55 poz. 498)	RMŚ 9 IX 2002 (Dz.U. 2002 nr 165 poz. 1389)	RMŚ 1 IX 2016 (Dz.U. 2016 nr 0 poz.1395) dla II grupy gruntów
Metale	Wartość graniczna [mg/kg s.m.]	Wartość graniczna [mg/kg s.m.]	Wartość graniczna [mg/kg s.m.]
Cynk (Zn)	≤1000	300-3000	300-1000
Ołów (Pb)	≤200	100-1000	100-500
Miedź (Cu)	≤150	150-1000	100-300
Nikiel (Ni)	≤75	100-500	100-300
Chrom (Cr)	≤200	150-800	150-500
Kadm	≤7,5	4-20	2-5

	RMŚ 16 IV 2002 (Dz.U. 2002 nr 55 poz. 498)	RMŚ 9 IX 2002 (Dz.U. 2002 nr 165 poz. 1389)	RMŚ 1 IX 2016 (Dz.U. 2016 nr 0 poz.1395) dla II grupy gruntów
Metale	Wartość graniczna [mg/kg s.m.]	Wartość graniczna [mg/kg s.m.]	Wartość graniczna [mg/kg s.m.]
(Cd)			
Rtęć (Hg)	≤1	2-50	2-5
WWA	Wartość graniczna [mg/kg s.m.]	Wartość graniczna [mg/kg s.m.]	Wartość graniczna [mg/kg s.m.]
Antracen	-	0,1-40	0,2
Naftalen	-	0,1-40	0,1
Benzo[a] piren	≤1	0,03-40	0,1

Źródło: Rozporządzenia Ministra Środowiska [31,32,33]

Jakość osadów z urządzeń kanalizacji deszczowej i zbiorników retencyjnych na podstawie danych literaturowych

Elementy systemu kanalizacyjnego, w których powstają osady

Początkowym elementem systemu kanalizacji deszczowej, w którym gromadzą się osady są wpusty deszczowe z osadnikami oraz urządzenia lokalne stosowane do podczyszczania ścieków opadowych – osadniki i separatory substancji ropopochodnych. Osady odkładają się także w różnym stopniu w sieci kanałów deszczowych, ale podczas nawalnych deszczów lub intensywnych roztopów następuje samoistne oczyszczanie kanałów, które wówczas pracują przy znacznym napełnieniu lub wręcz pełnym przekrojem (pod ciśnieniem) [1]. Nieco odmiennym elementem systemu kanalizacji deszczowej są zbiorniki retencyjne, których najważniejszą funkcją (np. w Gdańsku) jest ochrona przeciwpowodziowa. Osady w zbiornikach wodnych powstają wskutek nagromadzenia się substancji autochtonicznych oraz allochtonicznych. Substancje autochtoniczne to materia tworząca się z wytrąconych z wody substancji mineralnych i nierozłożonej materii organicznej, a substancje allochtoniczne to substancje docierające do zbiornika wodnego z otaczającej go zlewni (np. krzemionka, iły, gliny, glinokrzemiany). O ile osady pochodzące z lokalnych urządzeń do podczyszczania ścieków nie stanowią bezpośredniego zagrożenia dla człowieka, o tyle zbiorniki retencyjne są ogólnodostępne i często udostępnione do rybołówstwa (np. w Gdańsku 30 zbiorników jest udostępnionych wędkarzom). Biorąc pod uwagę fakt, że większość potencjalnie groźnych zanieczyszczeń

(metale ciężkie) jest deponowana w osadach, istotne są dane dotyczące biodostępności metali ciężkich. W tym celu obok oznaczenia całkowitej ilości zawartości metali ciężkich w osadach często stosuje się analizę specjacyjną, która pozwala na ilościowe oznaczenie poszczególnych form chemicznych, w jakich metale są związane w osadzie dennym [19].

Charakterystyka osadów w świetle dotychczasowych badań

Jedne z niewielu informacji na temat osadów odkładanych we wpustach deszczowych pochodzą z badań przeprowadzanych w Białymstoku (Grabarczyk 1999 [9], Królikowski i in. 2005 [1]). Badania nad osadami pochodzącymi z wpustów deszczowych na terenie Białegostoku (Płoszek 1994 [12]) wykonano w kontekście ich ewentualnego wykorzystania do rekultywacji wyrobisk. Przeprowadzono badania z wpustów ulicznych w miejscach o znacznym natężeniu ruchu pojazdów. Analiza wykazała niską przydatność tych osadów do rekultywacji ze względu na znaczne ilości metali ciężkich. Kolejne badania przeprowadzono w Katedrze Wodociągów i Kanalizacji Politechniki Białostockiej w latach 1996-1998 [1]. Wybrano cztery wpusty deszczowe o różnej ekspozycji na zanieczyszczenia antropogeniczne. Trzy z nich znajdowały się na ulicach o różnej intensywności ruchu pojazdów oraz jeden na obszarze ścieżki rowerowej. Wyniki opisała Grabarczyk w 1999r. [9], w których oceniła, że osady z wpustów ulicznych wykazują wyższe stężenie substancji pochodzenia antropogenicznego (np. czterokrotnie wyższa wartość węglowodorów w stosunku do wpustu znajdującego się na ścieżce rowerowej, analogiczne dysproporcje w stosunku do metali ciężkich). Skład osadów wykazywał sezonową zmienność. Najbardziej zanieczyszczone osady odnotowano po spływach roztopowych. Osady z wpustów deszczowych składają się w przeważającej części z substancji mineralnych [1,9,12]. Największy udział substancji organicznej odnotowuje się we wpustach, które nagromadziły w dużej ilości liście i resztki roślinne. Najbardziej zaolejone osady pochodzą z wpustów obsługujących zlewnie dużych węzłów komunikacyjnych o znacznym natężeniu ruchu. Najwięcej azotu ogólnego Kjeldahla obserwuje się we wpustach usytuowanych na jezdniach ulic obciążonych wysokim natężeniem ruchu kołowego. W badaniach przeprowadzonych przez Królikowskiego i in. [1] wykazano, że ponad 68% sumy oznaczanych metali ciężkich stanowi cynk. W wyniku przeprowadzonej analizy wyróżniono podział na dwie grupy wpustów, które określono jako „nisko-” lub „wysoko obciążone”. Wpusty wysoko obciążone obsługują zlewnie obciążone znacznym ruchem pojazdów, centra miast, dzielnice o intensywniej zabudowie. Wpusty nisko obciążone to wpusty zlokalizowane w obrębie dzielnic o zabudowie jednorodzinnej, obsługujące częściowo ciągi piesze i rowerowe oraz ulice o niewielkim natężeniu ruchu pojazdów [1].

Tabela 5. Zakresy ważniejszych zanieczyszczeń dla wpustów "nisko-" i "wysoko obciążonych"

Wyszczególnienie	Jednostka	Zakres zaobserwowanych wartości wg Królikowskiego i in.	
		Wpusty wysoko obciążone	Wpusty nisko obciążone
SEEN	mg/kg	0,19-2,67	0,03-0,55
Cynk (Zn)	mg/kg	30,0-429,0	28,1-167,0
Ołów (Pb)	mg/kg	0,02-76,60	0,029-32,5
Miedź (Cu)	mg/kg	2,60-44,60	2,5-22,2
Chrom (Cr)	mg/kg	4,10-20,20	3,2-9,4
Ropopochodne	g/kg	0,1-17,5	0,021-0,68

Źródło: Królikowski A., Grabarczyk K., Gwoździej-Mazur J., Butarewicz A., Osady powstające w obiektach systemu kanalizacji deszczowej, Monografia PAN, nr 35, Lublin 2005

W odniesieniu do przytoczonych klasyfikacji przekroczenie obserwuje się jedynie dla stężenia kadmu w osadach z wpustów opisanych przez Królikowskiego i in. [1]. Badania osadów z urządzeń podczyszczających ścieki deszczowe przeprowadzili jako jedni z pierwszych również badacze z Białegostoku [1]. Osady z tych urządzeń cechują się większym uwodnieniem w stosunku do osadów z wpustów. Wpływ na wartość azotu ogólnego Kiejdahla wywiera również charakter zlewni (źródłem związków azotu jest głównie emisja związana z komunikacją samochodową – spalanie benzyny i oleju opałowego). Podobnie jak dla osadów z wpustów deszczowych wśród metali ciężkich dominuje cynk (stanowi blisko 70% sumy badanych metali). Królikowski i in. w wyniku przeprowadzonych badań określili istotne statystyczne zależności pomiędzy stężeniem ołowiu, cynku, chromu i miedzi. Zawartość poszczególnych metali w osadach była wzajemnie ściśle powiązana (współczynniki korelacji w granicach 0,85-0,97) [1]. Na terenie aglomeracji warszawskiej w latach 2010-2011 badania dotyczące składu fizyczno chemicznego i granulometrycznego osadów powstających w urządzeniach do oczyszczania ścieków opadowych z ulic przeprowadziły Szyprowska, Sawicka- Sarkiewicz i Nechay [10]. Do badań wytypowano kilka urządzeń zlokalizowanych przy ulicach o wysokim średnim dobowym natężeniu ruchu SDR powyżej 25000 pojazdów na dobę. We wszystkich próbkach uzyskano dominację zawiesiny mineralnej nad organiczną (73,1-97,1% s.m. stanowią substancje mineralne). Dla próbki osadu pobranego z separatora przy trasie Siekierskiej, która charakteryzuje się dwoma jezdniami (każda po trzy pasy ruchu) o SDR 100000 pojazdów na dobę obserwuje się przekroczenie stężenia cynku i ołowiu według klasyfikacji geochemicznej i LAWA. Szyprowska i in. potwierdziły założenie, że w samej zawieszynie (osadach nagromadzonych w urządzeniach sedymentacyjno- flotacyjnych) znajduje się około 80-90% węglowodorów występujących w spływach opadowych z dróg. Szyprowska i Nechay [11] przeprowadziły również badania osadów pochodzących z urządzeń do podczyszczania spływów z terenów stacji benzynowych. W procesach sedymentacji i flotacji w urządzeniach oczyszczających – separatorach substancji ropopochod-

nych – gromadzą się zaolejone osady, jako niepożądane produkty uboczne. Według klasyfikacji zawartej w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 29 grudnia 2014 w sprawie katalogu odpadów (Dz.U. 2014 poz.1923) [27] odpady stałe z osadników oraz separatorów są szczególnie niebezpieczne i oznaczone kodem 13 05 01* do 13 05 08* [27]. Porównując wartości uzyskane dla osadów z trasy Siekierkowskiej i osadów z separatora na terenie stacji benzynowej można stwierdzić podobny poziom zanieczyszczenia. Separatory na terenach stacji benzynowych, myjni samochodowych, parkingach podlegają obowiązkowi okresowego czyszczenia. Zajmują się tym specjalnie wykwalifikowane firmy, które na działalność muszą mieć pozwolenie Marszałka Województwa. Obowiązek odpowiedniego utrzymania separatorów leży po stronie właściciela obiektu. Osady z osadników z wpustów deszczowych są również okresowo usuwane. Odpowiednie utrzymanie elementów systemu kanalizacji deszczowej na terenie miasta leży po stronie przedsiębiorstwa obsługującego ten system. Osady z wpustów można zaliczyć do grupy odpadów 13 01 03* - szlamy z kolektorów [27]. Niemniej jednak w związku z brakiem konieczności przeprowadzania badań zanieczyszczeń osadów oraz z brakiem pełnienia odpowiedniej jakości kontroli często kwestie zagospodarowania lub utylizacji osadów są zaniedbywane.

Ocenę osadów pochodzących ze zbiornika oczyszczalni wód deszczowych zlokalizowanego na terenie zlewni „Jarząbek” (ul. Piekoszowska) w Kielcach przeprowadzili Bąk, Dąbek i in. [13]. Osady badano w kontekście zagrożenia dla środowiska oraz ewentualnej możliwości ich zagospodarowania. Osad cechuje się lekko alkalicznym odczynem na poziomie $\text{pH}=7,21$, barwa pobranych osadów szaro-czarna wskazuje na znaczny udział substancji mineralnych pochodzących ze spływu z ulic i dróg. Zapach mocno gnilny. Osad wykazywał luźną konsystencję z tendencją do cementacji i kruszenia się. Uwodnienie na poziomie 67% wskazuje na duże zdolności pochłaniania wilgoci. Skład granulometryczny osadów wykazał dużą zawartość frakcji pyłowo- ilowej o średnicy ziaren poniżej 0,063mm (65-72%), która odpowiada za zdolności sorpcyjne zanieczyszczeń. 42% stanowiła frakcja o średnicy ziaren poniżej 0,025mm, pozostałe frakcje stanowiły piaski i szczątki organiczne. Osady wykazały się zróżnicowaną zawartością metali ciężkich. Duże dysproporcje między osadami dla prób pobranych na wlocie i wylocie ze zbiornika odnotowano dla cynku (wlot 70,8 mgZn/kg s.m., wylot 750,9 mgZn/kg s.m.). Źródłem cynku są produkty ścierania nawierzchni ulic, tarcz hamulcowych i opon. Stwierdzono obecność węglanów, a ich obecność w połączeniu z lekko alkalicznym odczynem osadów sugeruje, że metale występują w formach trudno rozpuszczalnych związków, a tym samym słabo mobilnych w środowisku. Sałata i Bąk [14] wykonali również analizę osadów dwóch zbiorników w obrębie miasta Kielce – otwartego przy ul. Witosa oddanego do użytku w 2003 WIT (zlewnia typowo zurbanizowana) oraz zamkniętego przy ul. Jesionowej oddanego do użytku w 2001r. JES (zlewnia o charakterze przemysłowym). Przeprowadzona analiza

stężeń zanieczyszczeń w osadach tych zbiorników wykazała, że w odniesieniu do kryteriów geochemicznych w osadach zbiornika WIT przekroczone zostały wartości graniczne dla cynku, tym samym klasyfikując osady z tego zbiornika w grupie II. Dla osadów zbiornika JES nie zostały przekroczone wskaźniki zanieczyszczeń metali, dlatego ogólna ocena osadów plasuje się w II klasie kryteriów geochemicznych. Natomiast analiza ekotoksykologiczna wskaźnikiem PEL wykazała, że osady ze zbiorników WIT i JES są szkodliwe dla środowiska naturalnego i mają negatywny wpływ na organizmy żywe. Dla metali ciężkich zostały przekroczone wartości stężenia ołowiu i cynku. W 2012r. Bąk, Górski i in. przeprowadzili badania dla osadów dennych zbiornika Suchedniów [15] – zbiornik wodny zaporowy. Większa część obszaru zlewni to lasy (45%) i pola orne (18%). Udział terenów zabudowanych nie przekracza 5%. W latach 2009-2011r. w rejonach zbiornika wykonywano prace związane z budową drogi ekspresowej S7. W trakcie tych prac odnotowano znaczący wzrost objętości namulów deponowanych w czaszy zbiornika oraz pogorszenie jakości wody (duży udział zawiesiny mineralnej). Wyniki analizy badanych metali ciężkich wykazały duże zróżnicowanie przestrzenne w badanych osadach. Zgodnie z klasyfikacją geochemiczną osady zbiornika Suchedniów zakwalifikowano do klasy II ze względu na zawartość Cr, Cu, Ni, Zn, do klasy III ze względu na Pb oraz do klasy IV ze względu na zawartość Cd. Udział ołowiu i kadmu w ogólnym zanieczyszczeniu osadów dennych był największy. Dąbrowska (2009) [16] prowadziła badania dotyczące specjacji metali ciężkich w osadach dennych zbiornika Kozłowa Góra. Największe stężenie dla metali ciężkich stwierdzono dla cynku i na podstawie kryteriów geochemicznych sklasyfikowano osad jako zanieczyszczony. Dodatkowo wartość wskaźnika ekotoksykologicznego PEL dla kadmu (3,5mg/kg) została przekroczona w odniesieniu do dwóch prób, dla cynku (315mg/kg) dla jednej próby oraz ołowiu (91mg/kg) w osadach ze wszystkich punktów pomiarowych. Osady zbiornika Kozłowa Góra charakteryzowały się małym udziałem frakcji wymiennej metali w całkowitej zawartości. We frakcji związków praktycznie nierozpuszczalnych stwierdzono największą zawartość cynku i chromu. Miedź występowała głównie we frakcji organiczno-siarczkowej, a ołów i nikiel w połączeniu z węglanami. Kadm dominował we frakcji uwodnionych tlenków żelaza i manganu lub we frakcji węglanowej w zależności od punktu poboru.

Analiza specjacyjna metali oraz korelacje między wybranymi zanieczyszczeniami

Specjacja metali ciężkich

Większa część metali ciężkich, które trafiają do wód jest związana i transportowana z zawiesiną, której osadzanie prowadzi do powstawania osadów dennych w zbiornikach retencyjnych. Zanieczyszczenia w osadach mogą negatywnie oddziaływać na ekosystem wodny oraz pośrednio przez składniki biotopu i biocenozy na człowieka. Stężenie szkodliwych substancji w osadach jest wielokrotnie większe niż w wodzie, dlatego analiza chemiczna osadów pozwala na obserwację zmian składu nawet przy stosunkowo niewielkim stopniu zanieczyszczenia. Metale ciężkie nie są trwale unieruchomione w osadach dennych. Często metale wykazują się podatnością na migrację z osadów dennych do toni wodnej, powodując wtórne zanieczyszczenie wód. Zjawisko to nazywa się mobilnością metali ciężkich i zależy od formy w jakiej dany metal występuje i warunków fizykochemicznych towarzyszących przemianom. Jednym z czynników, które stanowią o formach specjacyjnych metali w osadach dennych jest stężenie jonów wodorowych (odczyn w pH), wartość potencjału redoks czy siła jonowa [19]. W glebach i osadach kwaśnych o pH do 5,5 dominują labilne formy jonowe, natomiast w glebach i osadach o odczynie obojętnym (pH=6,6-7,2) oraz zasadowym (pH powyżej 7,2) dominują mniej mobilne, trudniej rozpuszczalne formy hydrokstylenkowe [19]. W tabeli poniżej zestawiono najważniejsze formy specjacyjne metali, które występują w ilościach śladowych w roztworze glebowym, w zależności od pH.

Tabela 6. Formy specjacyjne metali w roztworze glebowym w zależności od wartości ujemnego logarytmu stężenia jonów wodorowych

Metal	pH=3,5-6,0	pH=6,0-8,5
Zn	Zn^{2+} , ZnSO_4 , Zn-org	ZnOH^+ , $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$, ZnHCO_3^+ , Zn-org
Pb	Pb^{2+} , PbSO_4 , Pb-org	PbOH^+ , $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$, PbCO_3 , Pb-org
Cu	Cu^{2+} , CuOH^+ , Cu-org	CuOH^+ , $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$, Cu-org
Ni	Ni^{2+} , NiSO_4 , Ni-org	Ni^{2+} , NiHCO_3^+ , Ni-org
Cr	Cr^{3+} , CrOH^{2+}	$\text{Cr}(\text{OH})_4^-$, CrO_4^{2-}
Cd	Cd^{2+} , CdCl^+ , CdSO_4	Cd^{2+} , CdOH^+ , CdCl^+ , CdSO_4

Źródło: Hulanicki A., Współczesna chemia analityczna. Wybrane zagadnienia., Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2001

Zmiana warunków środowiskowych, zakwaszenie, zmiana potencjału redoks, stężeń ligandów nieorganicznych i organicznych powoduje zmianę mobilności

i biodostępności metali [21]. Określeniem form występowania metali ciężkich i ich ilościowym oznaczeniem zajmuje się analiza specjacyjna, wykorzystująca metody ekstrakcji selektywnej oraz (częście) ekstrakcji sekwencyjnej. Ekstrakcja sekwencyjna składa się z wielu etapów, w których materiał badawczy poddawany jest działaniu kolejnych - coraz bardziej aktywnych chemicznie od poprzedniego – ekstrahentów. Odpowiednio dobrany ekstrahent do każdego z etapów symuluje naturalne i antropogeniczne warunki wymywania. Pozwala wyekstrahować grupę połączeń metali o znanych właściwościach [21]. Badanie to pozwala wnioskować na temat pochodzenia pierwiastków śladowych, ich występowania, a także możliwości migracji w środowisku. W badaniach osadów dennych najczęściej stosowana jest procedura ekstrakcji zaproponowana przez Tessiera, Campbella i Bissona, której zastosowanie umożliwia wyekstrahowanie następujących frakcji:

- Frakcja I – metale wymienne
- Frakcja II – metale związane z węglanami
- Frakcja III – metale związane z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu
- Frakcja IV – metale związane z materią organiczną
- Frakcja V – metale pozostałe, trwale związane z minerałami.

Za najbardziej mobilne uważa się metale występujące w dwóch pierwszych frakcjach, z których ich uwalnianie następuje pod wpływem zmiany pH, składu jonowego wody. Ważną cechą, która odróżnia metale ciężkie wśród innych toksycznych zanieczyszczeń jest fakt, że nie ulegają one biodegradacji, a jedynie biotransformacji [18].

Korelacje między zanieczyszczeniami w systemie kanalizacji deszczowej

Badania osadów z wpustów deszczowych i osadników przeprowadzone w Białymstoku (Królikowski i in. 2005) wykazały, że jakość osadów w tych urządzeniach odzwierciedla charakter i sposób użytkowania odwadnianych zlewni. Na przykład, w osadach z wpustów zlokalizowanych na jezdniach stwierdza się wyższe stężenie substancji pochodzenia antropogenicznego – substancji ropopochodnych oraz metali ciężkich w porównaniu z osadami z wpustów poza pasem jezdniowym. Skład osadów wykazuje sezonową zmienność – najbardziej zanieczyszczone są osady po spływach roztopowych. Współczynniki korelacji między składem ścieków dopływających do wpustów, a składem osadów plasują się w granicach od $K_{or}=0,80$ dla zawartości ołowiu w ściekach i ekstraktu eterowego w osadzie do $K_{or}=0,95$ dla ołowiu zawartego w ściekach i ołowiu w osadzie. Model analizy wielowymiarowej pozwolił na ocenę stwierdzenia, że skład osadów powstających w kanalizacji deszczowej zależy od rodzaju obiektu, w którym następuje odkładanie osadu (wpust, czy separator), wskaźników zanieczyszczeń dla dopływających ścieków opadowych

(zawiesiny ogólnej, zawartości zawiesiny organicznej, ChZT, metali ciężkich, ekstraktu eterowego, azotu i fosforu ogólnego), zmian sezonowych (pory roku), które wpływają na skład ścieków opadowych oraz charakterystyki i cech zlewni (wpływ pojazdów mechanicznych) [1].

Fitoremediacja jako metoda zagospodarowania osadów

Osady nagromadzone we wpustach deszczowych, osadnikach czy separatorach muszą być systematycznie usuwane w celu utrzymania prawidłowej pracy systemu kanalizacji deszczowej. Podobnie postępuje się z osadami dennymi zdeponowanymi w zbiornikach retencyjnych. Co jakiś czas (zazwyczaj raz/ dwa razy do roku) przeprowadza się prace konserwacyjne, polegające na odmulaniu zbiorników i usuwaniu nagromadzonych osadów. Czynności te są stosunkowo łatwe do wykonania w porównaniu z kolejnym etapem prac, jakim jest zagospodarowanie i często niezbędne oczyszczanie wydobytych osadów, aby możliwe było ich ponowne wykorzystanie. Metody remediacji osadów prowadzone poza miejscem, w którym powstały to metody *ex situ*. Do najprostszych i najbardziej ekonomicznych metod, które można zastosować do oczyszczania osadów pochodzących z kanalizacji deszczowej należą metody fitoremediacji, czyli biologiczne metody oczyszczania prowadzone przy pomocy makrofitów wodnych. Technologie fitoremediacyjne przewidują stosowanie roślin do procesów usuwania, stabilizacji i/lub degradacji zanieczyszczeń [23]. Hydrofity mogą pobierać metale ciężkie w sposób aktywny lub bierny. Miedź i cynk należą do metali pobieranych aktywnie, natomiast kadm, ołów, molibden i nikiel należą do metali pobieranych biernie. Proces pobierania metali ciężkich w ilościach nadmiernych przez rośliny wynika często z braku bariery biologicznej [2]. Zawartość metali ciężkich w roślinach może być wielokrotnie wyższa niż w środowisku (Ozimek 1988). Gatunki wieloletnie wykazują wyższą zawartość metali ciężkich w porównaniu z roślinami jednorocznymi w tym samym środowisku. Pobieranie i przemieszczanie się metali ciężkich w roślinach zależy od procesów metabolicznych rośliny oraz od postaci i ruchliwości metalu. Szczególne znaczenie dla rozwoju roślin mają takie mikroelementy jak cynk, miedź, molibden i mangan [20]. Cynk charakteryzuje się dużą ruchliwością w roślinie, odznacza się również dużą podatnością do akumulacji w łodydze i liściach. Jest bardzo ważnym budulcem kompleksów ligandowych azotu, siarki i tlenu w roślinie, odpowiedzialny za tworzenie wiązań chylatowych znajdujących się między enzymem, a substratem. Na wzrost przyswajalności cynku przez hydrofity ma wpływ obniżenie odczynu. Przy zasadowym odczynie i wysokich zawartościach jonów fosforowych dochodzi do unieruchomienia związków cynku. Optymalnym pH dla poboru cynku jest zakres $\text{pH}=5,5-7,0$. Niekorzystna dla roślin jest zarówno niska jak i wysoka koncentracja cynku w ekosystemie. Miedź ma istotne znaczenie dla prawidłowego wzrostu rośliny. Pierwiastek ten najczęściej gromadzi się w korzeniach i liściach. Pobierany

w korzeniach często jest transportowany do stożków wzrostu [2,3]. W miarę zmniejszania pH osadów dochodzi do znacznie słabszego wiązania miedzi przez roślinę. Duże znaczenie w pobieraniu miedzi mają inne metale w środowisku. Wraz ze zmniejszeniem zawartości żelaza i cynku dochodzi do zwiększenia poboru miedzi [20]. Ołów jako biernie pobierany pierwiastek jest zazwyczaj zatrzymywany w organie, w którym został pobrany (zazwyczaj korzenie i kłącza) i jest wiązany w błonach komórkowych ze związkami białkowymi oraz tłuszczowymi, a także wytrącany w formie orto- i polifosforanów [2,3]. Parametrem, który określa biodostępność metali ciężkich dla roślin jest m.in. zawartość substancji organicznej. Gleby o wysokiej zawartości substancji organicznej są zdolne do silnego wiązania metali ciężkich. Inne badania [4, 24] pokazują, że dla ołowiu i kadmu substancja organiczna ma niewielki wpływ na ich przyswajanie przez rośliny.

Wśród metod fitoremediacji metali ciężkich z gleb można wyróżnić różne kategorie, takie jak:

- Fitoekstrakcja – technologia ta wykorzystuje potencjał roślin, tzw. hiperakumulatorów do absorbowania bardzo dużych zawartości metali ciężkich.
- Fitostabilizacja – związana jest z zatrzymywaniem metali ciężkich w glebie/osadach, poprzez absorpcję i akumulację w korzeniach, adsorpcję na powierzchni korzeni lub precypitację w strefie ryzosfery.
- Fitowolatylizacja – polega na absorbowaniu jonów pierwiastków podgrup I, V i VI (np. rtęć, selen lub arsen) przez korzenie hydrofitów, a następnie przekształcanie ich w formy mniej toksyczne i uwalnianie do atmosfery [23].

Wnioski

Osady powstające w kanalizacji deszczowej powinny podlegać badaniom i klasyfikacji środowiskowej. Konieczne jest stworzenie przepisów odwołujących się konkretnie do tego rodzaju osadów. Priorytetem powinno być ustalenie dokładnych kierunków zagospodarowania osadów pochodzących z kanalizacji deszczowej. Najbardziej restrykcyjną z opisanych metod klasyfikacji okazują się kryteria ekotoksykologiczne określone wskaźnikami PEL oraz TEL. Przy określeniu zawartości metali ciężkich w zbiornikach retencyjnych nieodzownym elementem badań jest analiza specyacyjna, pozwalająca określić ich mobilność i labilność oraz podatność na migrację z osadów do toni wodnej i odwrotnie. Osady denne zdeponowane w zbiornikach retencyjnych są bardzo dobrym wskaźnikiem jakości wody i ekosystemu wodnego oraz zapisem działalności antropogenicznej.

Literatura

- [1] Królikowski A., Grabarczyk K., Gwoździej-Mazur J., Butarewicz A., *Osady powstające w obiektach systemu kanalizacji deszczowej*, Monografia PAN, nr 35, Lublin 2005.
- [2] Obarska-Pempkowiak H., Gajewska M., Wojciechowska E., *Hydrofitowe oczyszczanie wód i ścieków*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2010
- [3] Obarska-Pempkowiak H., *Oczyszczalnie hydrofitowe*, Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, Gdańsk 2002.
- [4] Kabata-Pendias A., Pendias H., *Biogeochemia pierwiastków śladowych*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1993.
- [5] Wojciechowska E., Gajewska M., Żurkowska N., Surówka M., Obarska-Pempkowiak H., *Zrównoważone systemy gospodarowania wodą deszczową*, Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, Gdańsk 2015.
- [6] Suligowski Z., Tuszyńska A., *Problemy zagospodarowania wód opadowych w Polsce. Kanalizacja ogólnospławna*, [online], dostęp zdalny: <http://retencja.pl>.
- [7] Kalinowski R., Załęska-Radziwiłł M., *Wyznaczanie standardów jakości osadów dennych na podstawie badań ekotoksykologicznych*, Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych, nr 40, 2009.
- [8] Bojakowska I., Sokołowska G., *Geochemiczne klasy czystości osadów wodnych*, Przegląd Geologiczny, vol 46, nr 1, 1998.
- [9] Grabarczyk K., *Wpływ ścieków deszczowych na zawartość zanieczyszczeń w osadach zatrzymywanych w urządzeniach kanalizacji deszczowej systemu rozdzielczego*, rozprawa doktorska, Politechnika Białostocka, Białystok 1999.
- [10] Szyporowska E., Sawicka-Siarkiewicz H., Nechay A., *Charakterystyka osadów powstających w procesie oczyszczania ścieków opadowych ze zlewni ulic miejskich aglomeracji warszawskiej*, Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych, nr 54, 2012.
- [11] Szyprowska E., Nechay A., *Charakterystyka osadów powstających w procesie oczyszczania ścieków opadowych ze zlewni stacji benzynowych aglomeracji warszawskiej*, Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych, nr 50, 2011.
- [12] Ptośzek B., *Badania nad toksycznością osadów pochodzących ze ścieków deszczowych na terenie miasta Białystok*, materiały I Międzynarodowej Konferencji N-T pt. : „Problemy Gospodarki Osadowej w Oczyszczalniach Ścieków”, Częstochowa 1994.
- [13] Bąk Ł., Dąbek L., Ozimina E., Sałata A., *Ocena jakości osadów pochodzących ze zbiornika otwartego miejskiej kanalizacji deszczowej w kontekście zagrożenia dla środowiska oraz możliwości ich zagospodarowania*, Monografia PAN, nr 100, Lublin 2012.

- [14] Sałata A., Bąk Ł., *Ocena ekotoksykologiczna osadów z kanalizacji deszczowej*, Proceedings of ECOpole, 2015;9(1), 2015.
- [15] Bąk Ł., Górski J., Rabajczyk A., Szwed M., *Zawartość związków metali ciężkich w osadach dennych zbiornika Suchedniów*, Proceedings of ECOpole, 2015.
- [16] Dąbrowska L., *Specjacja metali ciężkich w osadach dennych zbiornika Kozłowa Góra*, Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych, nr 49, 2011.
- [17] Dąbrowski W., *Parametry fizyczne zawiesin wód deszczowych jako podstawa do projektowania systemów podczyszczania*, Gaz, Woda i Technika Sanitarna, nr 6, 2001.
- [18] Wojtkowska M., Niesiołbódzka K., Krajewska E., *Metale ciężkie w wodzie i osadach dennych Jeziora Czerniakowskiego*. [W:] B.Gworek (red.), *Obieg pierwiastków w przyrodzie*, monografia IOS, Warszawa s.194-197.
- [19] Pawłowski J., Rozental M., Drzewińska A., Neffe S., *Analiza specjacyjna osadów dennych pobranych na terenie Kampinoskiego Parku Narodowego*, Biuletyn WAT, vol. LXIII, nr 4, 2014.
- [20] Kosiorek M., *Znaczenie cynku, miedzi, molibdenu i manganu w uprawie roślin*, monografie Inżynieria Środowiska Młodym Okiem, tom 22, Białystok 2016.
- [21] Bezak-Mazur E., *Specjacja w Ochronie i Inżynierii Środowiska*, Komitet Inżynierii Środowiska PAN, Monografie, nr 20, Kielce 2004.
- [22] Hulanicki A., *Współczesna chemia analityczna*. Wybrane zagadnienia., Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2001.
- [23] Grobelak A., Kacprzak M., Fijałkowski K., *Fitoremediacja – niedoceniony potencjał roślin w oczyszczaniu środowiska*, JEcologyHealth, vol.14, nr 6, 2010
- [24] Ozimek T., *Rola makrofitów w krążeniu metali ciężkich w ekosystemach wodnych*, Wiadomości Ekologiczne, 35(1), 1988.
- [25] LAWA-Arbeitskreis „Zielvorgaben” in Zusammenarbeit mit LAWA-Arbeitskreis „Qualitative Hydrologie der Fließgewässer”, *Beurteilung der Wasserbeschaffenheit von Fließgewässern in der Bundesrepublik Deutschland – Chemische Gewässergüteklassifikation*, Berlin 1998.
- [26] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014r. 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).
- [27] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 grudnia 2014r. w sprawie katalogu odpadów (Dz.U. 2014 poz. 1923).
- [28] Long E.R., Macdonald D.D, Smith S.I., Calder F.D., *Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in Marine and estuarine sediments*, Environmental Management 19(1): 81-97, 1995.

-
- [29] Macdonald D.D., *Approach to the assessment of sediment quality in Gflorida coastal waters*, vol.1 – Development and evaluation of the sediment quality assessment guidelines, Report prepared for the Florida Department of Environmental Protection, *Tallahasse*, FL : 1- 140, 1994.
 - [30] Australian and New Zealand Environment and Conservation Council, ANZECC interim sediment quality guidelines, *ANZECC Report for the Environmental Research Institute of the Supervising Scientist*, Sydney, Australia 1997.
 - [31] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 16 kwietnia 2002r. w sprawie rodzajów oraz substancji, które powodują, że urobek jest zanieczyszczony (Dz.U. 2002 nr 55 poz. 498).
 - [32] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi (Dz.U. 2002 nr 165 poz. 1389).
 - [33] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 1 września 2016r. w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi (Dz.U. 2016 nr 0 poz.1395).

inż. Alicja Niemczykowska¹⁾, dr inż. Edyta Kudlek²⁾,
dr hab. inż. Mariusz Dudziak, prof. nzw. w Pol. Śl.³⁾
Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki
Instytut Inżynierii Wody i Ścieków

¹⁾ alicja.niemczykowska@gmail.com

²⁾ edyta.kudlek@polsl.pl

³⁾ mariusz.dudziak@polsl.pl

ROLA PROMIENIOWANIA UV W OCZYSZCZENIU WODY I ŚCIEKÓW

The role of UV irradiation in water and wastewater treatment

Słowa kluczowe: promieniowanie UV, dezynfekcja, zaawansowane procesy utleniania

Keywords: UV irradiation, disinfection, advanced oxidation processes

Streszczenie:

W oczyszczaniu ścieków i w uzdatnianiu wody stosowane są coraz to nowsze i bardziej zaawansowane technologie. Dąży się do realizacji procesów oczyszczania w sposób najskuteczniejszy i prosty, ale jednocześnie najbardziej uzasadniony ekonomicznie. Promieniowanie ultrafioletowe, ze szczególnym uwzględnieniem promieniowania UV-C znajduje zastosowanie w uzdatnianiu wody głównie dla przeprowadzenia procesu dezynfekcji. W przypadku oczyszczania ścieków promieniowanie UV wykorzystywane jest nie tylko do dezynfekcji, ale również do wspierania procesów rozkładu zanieczyszczeń organicznych w różnych konfiguracjach zaawansowanych procesów utleniania.

Dezynfekcja wody i ścieków prowadzona przy wykorzystaniu promieniowania UV może być realizowana w urządzeniach z lampami niskociśnieniowymi i średniociśnieniowymi. Użycie tego rodzaju dezynfekcji powoduje usunięcie w znacznym stopniu mikroorganizmów obecnych w wodzie lub ściekach. Jednakże ma działanie miejscowe i nie zabezpiecza strumienia wodnego przed jego ponownym skażeniem.

W ramach pracy przedstawiono przegląd możliwości zastosowania promieniowania UV w ciągu technologicznym uzdatniania wody oraz oczyszczania ścieków. Przedstawiono efektywność rozkładu zanieczyszczeń trudnobiodegradowalnych w różnych konfiguracjach procesów zaawansowanego utleniania, do których zaliczamy między innymi: reakcję UV-Fenton, UV/O₃, UV/H₂O₂, O₃/H₂O₂/UV oraz UV/TiO₂. W procesach tych promieniowanie UV odpowiedzialne jest głównie za przyspieszenie tworzenia się wysokoreaktywnych rodników hydroksylowych zdolnych do utleniania zanieczyszczeń.

Wstęp

Woda stanowi bardzo ważny surowiec w życiu codziennym ludzi mieszkających w każdym zakątku świata. Na niej oparte są rolnictwo i różne gałęzie przemysłu [1]. Woda powinna być należycie uzdatniona by spełniać wymogi jakościowe stawiane wodom o różnym przeznaczeniu. Ostatnim z procesów uzdatniania wody - a coraz częściej także i ścieków - jest dezynfekcja. Idealna technologia dezynfekcji powinna być metodą efektywną pod względem ekonomicznym, a także nie powinna znacząco negatywnie wpływać na środowisko [2].

Wody naturalne powierzchniowe i podziemne stanowią miejsce rozwoju wielu drobnoustrojów. Podobnie w ściekach komunalnych i przemysłowych znajdują się bardzo duże ilości mikroorganizmów, których obecność w wodzie przeznaczonej do spożycia lub wykorzystania w celach technologicznych i rekreacyjnych jest niepożądana [2]. Promieniowanie ultrafioletowe jako proces jednostkowy bądź w różnych konfiguracjach z konwencjonalnymi lub zaawansowanymi technikami uzdatniania/oczyszczania znajduje zastosowanie w oczyszczaniu wody i uzdatnianiu ścieków od około trzydziestu lat [3].

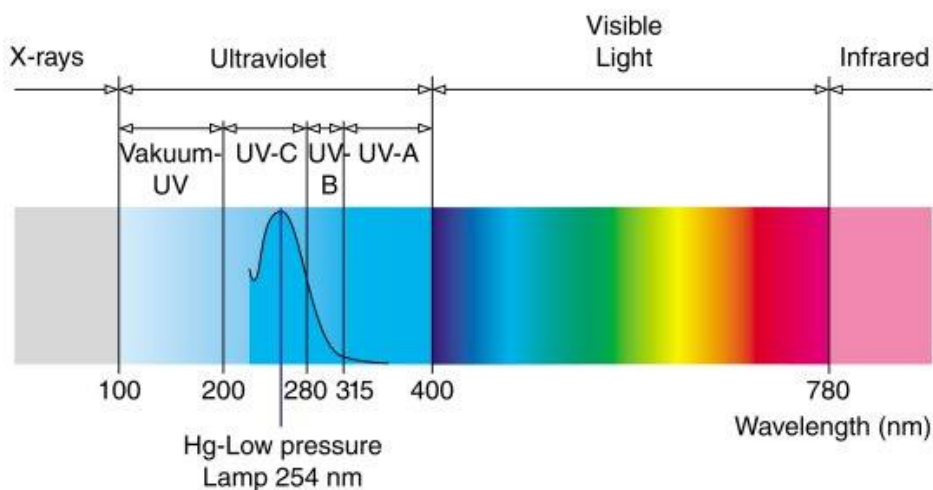
Promieniowanie ultrafioletowe

Charakterystyka promieniowania

Promieniowanie ultrafioletowe (UV) jest promieniowaniem elektromagnetycznym o długości fal od 100 do 400 nm. Znajdujące się w zakresie promieniowania niewidzialnego dla ludzkiego oka [3,4]. Wyróżnia się dwa podziały pasm UV:

techniczny (daleki ultrafiolet obejmujący promieniowanie z zakresu od 100 do 200 nm i bliski ultrafiolet z zakresu od 200 do 300 nm) oraz podział ze względu na oddziaływanie: krótkie (UV-C, 200-280 nm), średnie (UV-B, 280-315 nm) i długie (UV-A, 315-400 nm) [4,5]. Najbardziej niebezpieczne dla organizmów żywych - czyli najskuteczniejsze w dezynfekcji - są fale UV-C. Promieniowanie to przenika przez ścianki komórkowe mikroorganizmów i trwale uszkadza strukturę DNA drobnoustrojów, co powoduje ich niezdolność do reprodukcji [4]. Dzięki temu dochodzi do całkowitej eliminacji patogenów zależnej od czasu i natężenia promieniowania UV. Najsilniejsze działanie bakteriobójcze wykazuje promieniowanie o długości fali równej 260 nm [3]. Promieniowanie UV-B natomiast uznawane jest za promieniowanie o znacznie mniejszej szkodliwości podczas gdy promieniowanie UV-A jest bezpieczne dla organizmów żywych [5].

Na rysunku 1 przedstawiono położenie ultrafioletu wobec promieniowania rentgenowskiego, światła widzialnego oraz podczerwieni.



Rys. 1. Charakterystyka widmowa (X-rays - promieniowanie rentgenowskie, Ultraviolet - promieniowanie ultrafioletowe, Visible light - światło widzialne, Infrared - podczerwień; Vakuuum UV - promieniowanie UV w próżni, Hg-Low pressure lamp - długość fali, jaką daje niskociśnieniowa lampa rtęciowa; Wavelength - długość fali)

Źródło: http://www.technologia-wody.pl/images/stories/Artykuly/uv_1.jpg

Promieniowanie ultrafioletowe wykorzystywane jest m.in. do dezynfekcji wody i ścieków. Jego działanie powoduje zmiany w materiale genetycznym mikroorganizmów powodując utratę zdolności mikroorganizmów do rozmnażania się lub ich śmierć [6].

Wpływ promieniowania UV na organizmy żywe

Promieniowanie UV-C powoduje zmiany w kwasach nukleinowych drobnoustrojów, takie jak rozrywanie łańcucha RNA lub DNA, denaturację białek, powstawanie dimerów pirymidyny, które zniekształcają nić i utrudniają jej odtworzenie się [1]. Promieniowanie to powoduje również tworzenie wiązań pomiędzy DNA i białkami, tworzenie krzyżowych połączeń pomiędzy dwiema nićmi DNA, a także letalne dla komórki powstanie dimerów pomiędzy resztami tyminy w tej samej nici DNA [5].

Stopień wrażliwości mikroorganizmów zależy od wielu czynników, wśród których można wyróżnić rodzaj, wiek i wielkość mikroorganizmów, ich stan fizjologiczny, czynniki środowiskowe, formę mikroorganizmu (formy wegetatywne są bardziej wrażliwe niż przetrwalnikowe). Dla przykładu do unieszkodliwienia bakterii i wirusów potrzeba mniejszej dawki promieniowania niż w przypadku pleśni i drożdży. Promieniowanie UV w odróżnieniu od działania chloru (który działa na powierzchni mikroorganizmów) dezaktywuje mikroorganizmy od wewnątrz, wpływając na materiał genetyczny [7].

Bakterie, by przeciwdziałać szkodliwemu działaniu promieniowania, wykształciły mechanizm, który pozwala im na reperację uszkodzonego materiału genetycznego. Wyróżnia się reperację ciemną, na którą składa się rozpoznanie, wycięcie uszkodzonych odcinków DNA i wbudowanie w ich miejsce nowych oraz reperację świetlną (fotoaktywację), w trakcie której rozszczepiane są dimery tyminy. Fotoaktywacja ma miejsce w trakcie naświetlania światłem widzialnym i występuje m.in. u bakterii *coli*. [5].

Lampy UV

Typy lamp UV

W trakcie procesu dezynfekcji realizowanego przy udziale promieniowania UV zarówno w trakcie uzdatniania wody jak i przygotowania na potrzeby przemysłu spożywczego oraz na kąpieliskach stosuje się zamknięte reaktory ciśnieniowe [4, 8]. Wyróżnia się dwa urządzenia emitujące sztuczne promieniowanie, których podział oparty jest na podstawie rodzaju zastosowanych promienników: promienniki niskociśnieniowe i średnociśnieniowe [4, 9, 10]. Promienniki UV umieszczone są w komorze reaktora w osłonach ze szkła kwarcowego [4, 9]. Promieniowanie UV-C jest wytwarzane w żarniku, ponieważ prąd przepływający pomiędzy elektrodami w atmosferze gazu obojętnego wzbudza jony rtęci [7].

Ze względu na ciśnienie par rtęci, które znajdują się wewnątrz promienników i produkowane promieniowanie, wyróżnia się [4]:

- promienniki niskociśnieniowe, nisko wydajne;
- niskociśnieniowe, wysoko wydajne;
- średniociśnieniowe, wysoko wydajne.

Promienniki niskociśnieniowe emitują promieniowanie o stałej określonej długości fali (promieniowanie monochromatyczne), która najczęściej wynosi 254 nm [8]. Promienniki te zawierają niewielkie ilości par rtęci. Natomiast promienniki średniociśnieniowe zawierają większe ilości par rtęci, co w połączeniu z wyższą temperaturą, w jakiej pracują, powoduje możliwość emisji promieniowania o szerszym spektrum z zakresu fal o długości od 200 do 400 nm [4, 11]. Lampy mogą być ustawione równolegle, prostopadle lub skośnie w stosunku do kierunku przepływu wody w rurociągu [12]. Promienniki niskociśnieniowe ułożone są równolegle do kierunku przepływu, co powoduje, że urządzenia te muszą być dłuższe niż średniociśnieniowe, które montowane są prostopadle [4]. Reaktory dezynfekcyjne mają określony kształt litery Z, L lub U, co pozwala na odpowiednie rozłożenie promieniowania emitowanego przez zastosowane lampy [8].

W trakcie eksploatacji lamp UV istnieje możliwość występowania zjawiska foulingu związanego z pokryciem osłony kwarcowej lampy warstwą osadów będących składnikiem oczyszczanych matryc wodnych. Zjawisko to prowadzi do stopniowej redukcji intensywności promieniowania ultrafioletowego i w konsekwencji zmniejsza skuteczność dezynfekcji. Zjawisko foulingu osłon kwarcowych lamp jest szczególnie wyraźne w trakcie napromieniowywania wód charakteryzujących się znaczną twardością wywołaną obecnością takich związków jak CaCO_3 , CaSO_4 , MgSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ [4, 12].

Ze względu na postępujące zjawisko foulingu lampy podlegają okresowemu czyszczeniu. Lampy niskociśnieniowe mogą być wyposażone w chemiczny system czyszczący, w którym wykorzystywany jest kwas cytrynowy lub system mechaniczny z pierścieniami wykonanymi z teflonu, które poruszają się wzdłuż osłon kwarcowych w trakcie pracy urządzenia. Istnieje również możliwość łączenia obu systemów w jednym reaktorze [4]. Częstotliwość czyszczenia zmienia się w zależności od składu chemicznego wody i typu stosowanej lampy [12].

Promienniki niskociśnieniowe, nisko wydajne (LPLO) są użytkowane w małych systemach [4]. Nie wymagają one zastosowania systemów chłodzenia, ani dostarczenia dodatkowego źródła zasilania poza bezpośrednim zasilaniem z sieci [7]. Natomiast promienniki niskociśnieniowe, wysoko wydajne (LPHO) pozwalają na uzyskanie dużej dawki promieniowania przy niewielkich wymiarach systemu [4].

Promienniki średniociśnieniowe, wysoko wydajne (MPHO) znajdują zastosowanie w trakcie dezynfekcji wody o znacznym zanieczyszczeniu oraz w przypadku bardzo dużych przepływów [4]. W tabeli 1 przedstawiono porównanie wyżej wymienionych promienników.

Tabela 1. Typowe cechy różnych technologii lamp UV

Parametry	Promienniki niskociśnieniowe, nisko wydajne (LPLO)	Promienniki niskociśnieniowe, wysoko wydajne (LPHO)	Promienniki średniociśnieniowe, wysoko wydajne (MPHO)
Długość fali UV, nm	254	254	<200 - >600
Typowa moc lampy, W	40 - 85	100 - 500 W	1000 - 30000
Wydajność, %	35	30%	15
Czas rozgrzania, min	2	5 min	10
Temperatura pracy, °C	40	200	800
Żywotność lampy, h	12 000 (15 miesięcy)	12 000 (15 miesięcy)	5 000 (7 miesięcy)

Źródło: https://www.epa.ie/pubs/advice/drinkingwater/Disinfection2_web.pdf. [dostęp: 15.01.17]

Wraz ze wzrostem wieku lamp zmniejsza się ich moc, co związane jest ze zmniejszaniem się ilości dostępnej rtęci w lampie [12]. Natężenie promieniowania maleje także wraz ze wzrostem odległości od lampy UV, co spowodowane jest absorpcją i odbiciem fal promieniowania od składników wody [7].

Lampy UV zawierają pary rtęci, które mogą zostać wydzielone w razie uszkodzenia lampy, dlatego zgodnie z Europejskim wykazem odpadów niebezpiecznych (decyzja Rady 94/904/EWG) zużyte lampy są traktowane jako odpad niebezpieczny. Ze względu na niebezpieczeństwo uszkodzenia lamp, reaktory UV powinny być stosowane w rurociągach grawitacyjnych, w których nie występuje gruz, ciśnienia robocze są niskie, a ryzyko uderzenia hydraulicznego jest niewielkie [12].

W uzdatnianiu wody stosowane są trzy typy konfiguracji lamp systemu UV: niezanurzone, zanurzone w zamkniętym kanale i zanurzone w kanale otwartym [2]. W konfiguracji niezanurzonej, woda przepływa wewnątrz transparentnej rury otoczonej od zewnątrz lampami UV. Ponadto system ten zaopatrzony jest w specjalną konstrukcję, która usuwa nadmiar ciepła nagromadzonego w trakcie pracy lamp [2].

W przypadku stosowania lamp UV, nie ma konieczności instalacji infrastruktury zabezpieczającej oraz ratownictwa chemicznego, co jest wymagane w przypadku stosowania konwencjonalnych metod dezynfekcji. System naświetlania promiennikami UV zajmuje ponadto znacznie mniej miejsca i wymaga dla przykładu zaledwie 1 m² na 250 m³ wody na godzinę [7].

Dawka promieniowania

Skuteczna dawka promieniowania powinna wynosić 400 J/m² [4, 7, 11]. Do produkcji napojów wodę poddaje się dawce promieniowania wynoszącą minimalnie 600 J/m². Stosowanie wyższych dawek powoduje jedynie konsekwencje ekonomiczne. W przypadku zastosowania promieniowania ultrafioletowego, nie istnieje możliwość przedawkowania dezynfektanta, co jest znaczną zaletą w stosunku do

środków chemicznych, których dawka powinna być ściśle określona i stale kontrolowana [7]. Dawka stosowanego promieniowania UV zależy od jego intensywności (ilość promieni UV, które przypadają na jednostkę powierzchni) oraz czasu kontaktu (czasu naświetlania; czasu, w trakcie którego na mikroorganizmy działa promieniowanie), zgodnie z zależnością (1) [5, 7]:

$$\text{dawka UV } \left[\frac{\text{W} \cdot \text{s}}{\text{m}^2} = \frac{\text{J}}{\text{m}^2} \right] = \text{natężenie } \left[\frac{\text{W}}{\text{m}^2} \right] \cdot \text{czas ekspozycji [s]} \quad (1)$$

Wymagana dawka promieniowania jest zależna również od tego, czy mikroorganizmy obecne w naświetlanej matrycy wodnej występują w postaci samodzielnej, zaadsorbowanej na zawiesinie czy połączonej ze sobą [11], a także od wrażliwości poszczególnych mikroorganizmów [12]. Wytrzymałość drobnoustrojów jest unikalna dla każdego z nich i ustalana jest doświadczalnie przez napromieniowanie próbek wody zawierającej mikroorganizmy różnymi dawkami promieniowania UV i porównaniu pomiaru stężenia żywych mikroorganizmów patogennych przed i po ekspozycji [12]. Formy wegetatywne są bardziej wrażliwe niż zarodniki i pasożyty [11]. Dawka promieniowania UV wymagana do osiągnięcia wymaganego stopnia dezynfekcji powinna uwzględniać ryzyko częstości występowania *Cryptosporidium* w czystej wodzie [12].

Dobór reaktorów UV

Ważnym parametrem dla poprawnego doboru reaktorów UV jest ilość promieni UV jakie są w stanie przejść przez próbkę wody wyrażana w procentach, czyli transmitancja wody UVT mierzona za pomocą spektrofotometru, przy długości fali 254 nm. Czynnikiem, który odpowiada za skuteczną dezynfekcję, jest głównie usunięcie z wody lub oczyszczonych ścieków substancji, które absorbują lub blokują możliwość przenikania promieniowania UV przez próbkę. Przykładowe wartości transmitancji wody wynoszą [4]:

- > 90% UVT – woda dobrej jakości,
- 85-90% UVT – woda słabej jakości,
- 80-85% UVT – woda bardzo słabej jakości,
- < 60% UVT – ścieki oczyszczone.

Przy doborze urządzeń ważny jest również typ ujęcia wody, jej jakość, ilość i rodzaj drobnoustrojów, a także przepływy godzinowe (minimalny, średni i maksymalny), a także wspomniana wcześniej transmitancja [4, 8]. By dobrze zwymiarować reaktor, niezbędne jest również ustalenie minimalnej i maksymalnej prędkości przepływu przez reaktor. Powinno się projektować dla najgorszych możliwych warunków - w tym dla wody o najgorszej jakości - w jakich przyjdzie pracować układowi [12]. Jeżeli w danej sieci ujmowana jest woda powierzchniowa, to ze

względu na sezonową zmienność wodynależy przeprowadzić wiosną badania jakości wody [8].

Montaż reaktorów odbywa się poprzez włączenie ich do rurociągu jako jego fragmentu za zbiornikiem wody uzdatnionej. Czasem za lampami montuje się dozowniki chemicznego dezynfektanta, by zabezpieczyć wodę w sieci przed jej powrotnym skażeniem [4].

W Europie Zachodniej, a także w Rosji i USA urządzenia dobierane są w systemie 1+1, co oznacza, że na jedno urządzenie pracujące przypada jedno rezerwowe [8].

Jednym z najważniejszych czynników decydujących o wdrożeniu danej technologii dezynfekcji są jej koszty eksploatacyjne. Największa część kosztów eksploatacyjnych systemów dezynfekcji wody promieniowaniem ultrafioletowym jest generowana na zużycie energii niezbędnej do wytworzenia promieniowania oraz wymianę promienników [4, 8]. Na koszty eksploatacyjne składają się również: wymiana i konserwacja uszczelnień, wycieraczek, koszty czyszczenia osłon kwarcowych [8].

Jakość dezynfekowanej wody lub ścieków oczyszczonych

Przed wdrożeniem promieniowania UV jako dezynfektanta, zarówno wody, jak i ścieków oczyszczonych, wymagane jest uprzednie określenie jakości dezynfekowanego strumienia. By uwzględnić sezonowość zmiany składu wody, próbki dla wód powierzchniowych powinny być pobierane przez okres minimum jednego roku [12]. Analiza parametrów dezynfekowanych strumieni wodnych powinna być podjęta w celu ustalenia, jaki rodzaj obróbki wstępnej jest konieczny: usunięcie mętności, kontrola transmitancji UV (redukcja koloru i ilości rozpuszczonej materii organicznej), zmniejszenie ryzyka zanieczyszczenia (foulingu) tulei kwarcowej [12].

Woda, która ma zostać zdezynfekowana, powinna być klarowna, pozbawiona tlenków żelaza i manganu (stężenia powyżej stężenia $0,05 \text{ mg/dm}^3$ żelaza i $0,02 \text{ mg/dm}^3$ manganu sprzyjają wytrącaniu się osadu). Może zawierać wodorotlenki glinu, ponieważ nie absorbują one promieniowania UV. Przy zastosowaniu lamp nisko i średniociśnieniowych osad węglanu wapnia może stanowić problem, ponieważ w wyniku podwyższenia temperatury przez lampę żarowłódoczodki do wytrącania się osadów, które pochłaniają promieniowanie UV obniżając skuteczność dezynfekcji wody [7].

Zastosowanie promieni UV w uzdatnianiu wody

Dezynfekcja jest końcowym etapem uzdatniania wody, który gwarantuje jej bezpieczeństwo mikrobiologiczne [13, 14]. Stanowi jeden z najważniejszych procesów w uzdatnianiu i dystrybucji wody bezpiecznej mikrobiologicznie [15]. Wśród metod, jakimi można prowadzić dezynfekcję, wyróżnia się metody fizyczne i chemiczne. Do metod fizycznych zaliczamy stosowanie promieniowania UV, ultradźwięków, wysokiej temperatury (np. gotowanie wody), filtrację membranową oraz zastosowanie promieniowania γ . Natomiast do chemicznych metod dezynfekcji należy wprowadzenie do wody silnego utleniacza, takiego jak: chlor gazowy Cl_2 , chlorany (I), tlenek chloru (IV), chlorany mineralne i organiczne, ozon, jod, nadmanganian potasu i inne. W praktyce wodociągowej metody fizyczne są stosowane rzadko, ponieważ nie zabezpieczają wody przed jej powtórным skażeniem w sieci. [13, 14, 16]. Spożycie wody skażonej mikrobiologicznie, szczególnie przez mikroorganizmy feralne, stanowi największe zagrożenie dla zdrowia ludzkiego [4]. Dezynfekcja powinna zapewnić stabilność biologiczną wody, tj. doprowadzić do stanu, w którym woda nie wykazuje zdolności do wspierania rozwoju mikroorganizmów [17]. Proces ten stanowi efektywną barierę dla wielu patogenów (głównie bakterii) w trakcie uzdatniania wody przeznaczonej do spożycia. Dezynfekcja powinna być prowadzona w taki sposób aby nie doprowadzić do powstawania ubocznych produktów dezynfekcji, które mogą wpłynąć na pogorszenie jej jakości [15].

Zastosowanie promieniowania UV-C jako dezynfekanta wody jest procesem czysto fizycznym wykorzystywanym od niedawna w technologii uzdatniania wody, który nie wpływa na smak i zapach uzdatnianej wody [4, 8, 11, 18, 19]. Promieniowanie UV wpływa na zahamowanie rozwój mikroorganizmów, w tym również tych odpornych na działanie chloru (*Clostridium*, *Cryptosporidium*, *Gardia*) [4, 8, 17]. Naświetlanie UV eliminuje mikroorganizmy już w ciągu kilku sekund od rozpoczęcia naświetlania [19]. Dezynfekcja wykorzystująca nadfiolet charakteryzuje się rosnącą efektywnością zgodnie z poniższym szeregiem [12]:

wirusy i zarodniki bakteryjne < patogenne pierwotniaki < bakterie

W przeciwieństwie do metod chemicznych (ze szczególnym uwzględnieniem chlorowania) promieniowanie UV nie powoduje powstawania produktów ubocznych reakcji dezynfektantów ze składnikami wody (takimi jak związki humusowe), takich jak trójhalemetany [2, 4]. Wykorzystanie tego typu dezynfekcji może jednak spowodować powstanie azotynów, które są wynikiem reakcji promieni UV o długości fali poniżej 240 nm z azotanem obecnym w wodzie. Tuleje kwarcowe, które osłaniają lampy UV, absorbują niewielką część widma UV o niższej częstotliwości, co eliminuje możliwość generowania produktów ubocznych [12].

Systemy UV o najwyższej wydajności są w stanie zdezynfekować kilkanaście tysięcy metrów sześciennych wody na godzinę. W Polsce taki rodzaj dezynfekcji jest stosowany m.in. na SUW Myślenice (wydajność 500 m³/h, dawka UV 700 J/m²) i SUW Stary Sącz (wydajność 700 m³/h, dawka UV 700 J/m²) (3). Największa instalacja w Polsce znajduje się w Gdyni, której wydajność wynosi 2 000 m³/h. Lampy UV, dotychczas kojarzone z małymi i średnimi sieciami wodociągowymi, obecnie są wykorzystywane m.in. w takich miastach jak Sankt Petersburg (SUW Severnaja o wydajności 66 000 m³/h i Moskiewskaja o wydajności 44 000 m³/h), w Budapeszcie (o wydajności 10 000 m³/h), a także w Seattle (o wydajność 28 000 m³/h). W Europie największa stacja, której wydajność wynosi 18 600 m³/h znajduje się w Rotterdamie [4, 8].

Promieniowanie ultrafioletowe jest wykorzystywane nie tylko w stacjach uzdatniania wody do spożycia, ale również w trakcie przygotowywania wody przemysłowej oraz basenowej [4, 9]. Promieniowanie UV wykorzystywane na basenach daje lepsze efekty dezynfekcji i pozwala na zmniejszenie zużycia środka dezynfekującego, dodawanego do wody basenowej. Jeśli woda basenowa ma być uzdatniana przy wykorzystaniu UV, to schemat technologiczny powinien integrować proces koagulacji, filtracji na wielowarstwowym złożu, naświetlania promieniami UV, chlorowania oraz korektę pH [9].

Naświetlanie UV-C stosuje się również do celów niekonwencjonalnych, takich jak np. dezynfekcja wody wykorzystywanej następnie do produkcji sztucznego śniegu na stokach Gubałówki. Woda, czerpana z pobliskiego strumienia, powodowała po roztopieniu skażenie mikrobiologiczne stoków Gubałówki. Wprowadzenie dezynfekcję promieniami UV pozwoliło nie tylko na rozwiązanie tego problemu, ale również nie powoduje dodatkowego skażenia gleby niepożądanymi związkami chemicznymi pozostającymi po dezynfekcji prowadzonej w sposób konwencjonalny [3].

Wśród zalet dezynfekcji przy zastosowaniu naświetlania promieniami UV można wymienić eliminację bakterii i pierwotniaków chorobotwórczych już przy niskich dawkach promieniowania w krótkim czasie kontaktu promiennika z wodą, brak ubocznych produktów reakcji w postaci np. chlorowcopochodnych związków organicznych. Ponadto jak już wspomniano urządzenia do naświetlania oraz ich oprzyrządowanie zajmuje niewiele miejsca, a włączenie ich do systemu dezynfekcji jest łatwe (istnieje możliwość zainstalowania lamp bezpośrednio w rurociągu). Zastosowanie promieniowania ultrafioletowego umożliwia rezygnację (pełną lub częściową) z użycia środków chemicznych bez zmiany smaku i zapachu wody [3, 8]. Główne koszty kapitałowe systemów dezynfekcji UV są niższe niż dla ozonowania i filtracji membranowej.

Jednym ze znacznych ograniczeń w stosowaniu naświetlania promieniami ultrafioletowymi w powszechnej praktyce wodociągowej jest fakt, że metoda ta nie zabezpiecza wody przed jej powtórным skażeniem w trakcie przepływu przez sieć

lub instalację wodociągową, co stanowi niewątpliwą wadę tej metody [7, 19]. Przy przesyłce wody na niewielkie odległości może nie stanowić to problemu, jednakże w rozległej sieci wodociągowej naraża użytkowników wody na niebezpieczeństwo mikrobiologiczne. Nie zawsze można zastosować metodę promieniowania UV do dezynfekowania wody powierzchniowej, ze względu na zmienność sezonową jej składu. Promienie ultrafioletowe nie usuwają barwy, nie utleniają żelaza i manganu. Naświetlanie przynosi najlepsze efekty w uzdatnianiu wody o wysokiej jakości lub jako proces końcowy dla wód uzdatnionych. Wody procesowe, w których zmniejszono ilość zanieczyszczeń stałych, organicznych i chemicznych mogą być dezynfekowane przy wykorzystaniu promieniowania UV, jeśli stanowi to proces końcowy ich uzdatniania [12].

W tabeli 2 przedstawiono porównanie popularnych dezynfektantów stosowanych w uzdatnianiu wody.

Tabela 2. Porównanie metod dezynfekcji wody

Element oceny	Czynnik dezynfekcji wody		
	UV	Ozon	Chlor
Czas kontaktu	1 - 10 s	10 - 20 min	30 - 50 min
Zbiornik kontaktowy	Zbędny	Wymagany	Wymagany
Eksploatacja	Prosta	Trudna	Średnio trudna
Instalacja	Prosta	Średnia	Średnia
Wpływ parametrów wody: - zawiesiny - temperatury - odczynu	Duży Żaden Żaden	Duży Duży Słaby	Duży Duży Duży
Wpływ na skład wody	Brak	Jest	Jest
Korozyjność	Brak	Wysoka	Średnia
Toksyczność	Brak	Wyraźna	Wyraźna
Koszty eksploatacyjne	Niskie	Wysokie	Niskie

Źródło: Parys S., *Dezynfekcja wody pitnej za pomocą promieniowania UV*. Materiały budowlane 2001, 5, s. 88 – 92.

Zgodnie z danymi zawartymi w tabeli 2, zastosowanie promieniowania UV jest metodą najtańszą, najszybszą i najprostszą w dezynfekcji wody. Nie można jednak zapomnieć, że działanie promieniowania, jak każdej fizycznej metody dezynfekcji jest jedynie miejscowe. Jednakże rozwiązanie technologiczne integrujące promieniowanie UV z zastosowaniem dezynfekcji chlorem [17] umożliwia zabezpieczenie wody przed jej powtórny skażeniem w wodociągu [11].

Zastosowanie promieni UV w oczyszczaniu ścieków

Pomimo tego, że Polska zaliczana jest do krajów ubogich w zasoby wodne, ścieki oczyszczone bardzo rzadko wykorzystywane są ponownie jako potencjalne źródło wody technologicznej lub wody do spożycia [1]. Wśród nielicznych przykładów można wyróżnić nawadnianie systemem zalewowym uprawy wierzby energetycznej w gminie Gołuchów, na terenie Spółki Wodno-Ściekowej "Proсна" [1]. Na świecie panuje coraz większy deficyt świeżej wody, dlatego powinno dążyć się do pozyskania jej z alternatywnych źródeł. Takim źródłem jest dla przykładu odnowa wody, polegająca na oczyszczeniu ścieków do tego stopnia, by mogły one być traktowane jako woda czysta [5].

Biomasa stanowi 20% zawiesiny jaka występuje w ściekach komunalnych. Znaczna część mikroorganizmów stanowiących biomasę to mikroflora bytująca w przewodzie pokarmowym ludzi i zwierząt. Wśród nich znajdują się także mikroorganizmy chorobotwórcze pochodzące od zakażonych osób. To, czy patogeny przeżyją w ściekach, zależy od wielu czynników, np. od budowy danego mikroorganizmu, jego rodzaju, czynników środowiskowych, takich jak odczyn ścieków i ich temperatura [5].

Wprowadzane do odbiornika (do wód lub gleby) ścieki oczyszczone muszą spełniać określone normy fizykochemiczne, jednak ryzyko mikrobiologiczne nie jest brane pod uwagę. Ścieki nie powinny zawierać jedynie bakterii *Salmonella* oraz żywych jaj pasożytów, takich jak *Ascaris sp.* czy *Toxocara sp.*, jednakże pomijana jest obecność równie niebezpiecznych bakterii takich jak *Clostridium*, *Escherichia* czy też *Enterococcus*. Obecność wielu nienormowanych patogenów jak również mikrozanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych przyczynia się to do złego stanu rzek i jezior polskich. W Polsce dezynfekcja ścieków nie jest wymagana prawem, jednak inaczej jest dla przykładu w USA, gdzie najczęściej stosuje się chlorowanie ścieków oczyszczonych połączone z ich dechloracją [20]. Główną wadą procesu chlorowania ścieków jest powstawanie ubocznych produktów znacznie podnoszących toksyczność nawet odchlorowanych ścieków [1].

Dezynfekcja ścieków może być realizowana poprzez metody chemiczne, takie jak chlorowanie lub ozonowanie, a także przy użyciu metod fizycznych wykorzystujących promieniowanie jonizujące, wysoką temperaturę, promienie UV [6], a także techniki membranowe [21]. Metody chemiczne dezynfekcji ścieków podobnie jak w przypadku dezynfekcji wody do spożycia mogą prowadzić do powstawania wielu produktów ubocznych tego procesu.

Podstawowe metody dezynfekcji oparte są na zniszczeniu lub uszkodzeniu genomu mikroorganizmu, które prowadzą do braku możliwości rozmnożenia się drobnoustroju lub do jego śmierci [6]. Metody fizyczne są szczególnie skuteczne do usuwania patogenów ze ścieków, które zawierają znaczne ilości bakterii i wirusów [21]. Naświetlanie promieniowaniem ultrafioletowym jest nowoczesną metodą de-

zynfekcji ścieków [3], pozwala na obniżenie liczby bakterii nawet 10 000-krotnie [22]. Dezynfekcja ścieków przy pomocy naświetlania ścieków oczyszczonych promieniami ultrafioletowymi stanowi najlepszą, wypróbowaną i ekologiczną metodę usuwania patogenów [6, 23]. W USA i na świecie zastosowanie promieniowania ultrafioletowego powoli wypiera stosowanie różnych związków chloru [1]. Instalacje o najwyższej wydajności są w stanie dezynfekować kilkadziesiąt tysięcy metrów sześciennych ścieków na godzinę [3]. Dezynfekcję ścieków powinno uznać się za niezbędny element kontroli zagrożeń zdrowia publicznego [6].

Dezynfekcja ścieków oczyszczonych nabiera szczególnego znaczenia w przypadku, w którym ich zrzut następuje do odbiorników wykorzystywanych w celach rekreacyjnych [23]. Prawdopodobieństwo wystąpienia infekcji wzrasta nawet stukrotnie w przypadku kąpieli na kąpielisku, do którego trafiły niezdezynfekowane ścieki oczyszczone [24]. Niedezynfekowane ścieki mogą powodować infekcje oczu i uszu podczas kąpieli lub nurkowania [6].

Zastosowanie dezynfekcji promieniami UV jest również wskazane w trakcie dezynfekcji ścieków surowych odpływających ze szpitali zakaźnych [3, 8]. W Polsce tego rodzaju ścieki muszą podlegać dezynfekcji, co jest wymagane ustawą [3]. Zgodnie z danymi Inspekcji Sanitarnej wynika, że nie wszystkie szpitale wywiązują się z nałożonego na nich prawnie obowiązku. Ścieki szpitalne trafiając do ścieków bytowo-gospodarczych obciążone są obecnością bakterii *E.coli*, wirusa HIV, wirusa żółtaczki, co może spowodować niekontrolowane rozprzestrzenianie się wielu chorób, a w konsekwencji prowadzić do rozwoju epidemii [6, 19]. Poza ściekami pochodzącymi ze szpitali zakaźnych, dezynfekcji powinny być poddawane także ścieki z laboratoriów biologicznych, które prowadzą badania z materiałami chorobotwórczymi, pochodzącymi z chowu zwierząt i ze szpitali weterynaryjnych [8]. Wyniki badań przeprowadzonych przez Quanta i in. wskazują, że dużą rolę w procesie dezynfekcji promieniowaniem ultrafioletowym ma wstępna filtracja, dzięki czemu można zmniejszyć dawkę UV o 20-30% ze względu na redukcję mętności i zawiesiny, co znacznie obniża koszty eksploatacji instalacji [23].

W trakcie oczyszczania ścieków komunalnych, poza usuwaniem związków chemicznych obniżona zostaje także liczba mikroorganizmów obecnych w ściekach surowych [21]. Stopień redukcji bakterii po klasycznych procesach oczyszczania sięga 99% [6], jednak pomimo tego odpływy z oczyszczalni zawierają od 10^4 do 10^6 bakterii wskaźnikowych typu *E.coli* w próbie 100 ml [23]. Całkowite usunięcie patogenów wymaga poddania ścieków oczyszczaniu, w którym do tradycyjnego schematu technologicznego dodaje się proces dezynfekcji lub poddaje się ścieki oczyszczone dalszemu oczyszczeniu w gruncie (infiltracji) [21]. Badania prowadzone na stacji dezynfekcji ścieków Gold Bar Wastewater Treatment Plant w Edmonton (Kanada) dowiodły, że naświetlanie promieniowaniem UV jest metodą skuteczną w przypadku usuwania bakterii, co potwierdza fakt, że na stacji udało

się osiągnąć poziomy obniżenia zanieczyszczenia bakteriologicznego, których wymaga Amerykańska Agencja Ochrony Środowiska [1].

Zastosowanie naświetlania UV jest ograniczone głównie przez jakość oczyszczonych ścieków. Ścieki poddawane procesowi naświetlania powinny cechować się niską mętnością, brakiem zawiesiny ogólnej, żelaza, materii organicznej, amoniaku, azotynów, siarki na drugim stopniu utlenienia oraz fenolu [21].

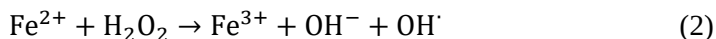
W niektórych krajach europejskich, takich jak Niemcy, Francja czy Hiszpania, wprowadzono częściową dezynfekcję ścieków oczyszczonych, głównie tych, które odprowadzane są na tereny rekreacyjne, obszary ochronne (np. kąpieliska) i tych wykorzystywanych do nawodnień rolniczych [6]. Promieniowanie ultrafioletowe stosowane jest m.in. w oczyszczalni ścieków w Monachium (Niemcy), by zapewnić bezpieczeństwo kąpieliska miejskiego położonego na rzece Isaar, poniżej odpływu ścieków oczyszczonych [21]. Instalacja dezynfekcji ścieków zainstalowana jest również na Oczyszczalni Luberetskaja w Moskwie (Rosja), której wydajność ocenia się na 56 250 m³/h, a także w Canet-en-Roussillon we Francji pracującej z wydajnością 780 m³/h [8]. W Polsce dezynfekcji podlegają od 2012 roku ścieki pochodzące z aglomeracji Władysławowo. Dzięki zastosowaniu tego procesu ilość bakterii wprowadzanych przez rzekę Czarna Woda do Bałtyku uległa znaczącemu zmniejszeniu [1].

Usuwanie zanieczyszczeń i zwiększanie ich podatności na degradację przy użyciu promieni UV

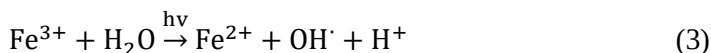
Ścieki przemysłowe mogą zawierać związki niepodatne na degradację, takie jak pestycydy, fenole, węglowodory aromatyczne i alifatyczne. By zwiększyć ich podatność na usuwanie, można wykorzystać zaawansowane techniki utleniania (Advanced Oxidation Processes - AOPs) [19]. Obecnie coraz częściej stosuje się metody skojarzone łączące metody chemiczne z naświetlaniem promieniowaniem ultrafioletowym lub z wykorzystaniem ultradźwięków [25]. Promieniowanie UV może być wykorzystane jako wsparcie dla metod utleniania zanieczyszczeń, takich jak reakcja Fentona czy w połączeniu z ozonowaniem lub działaniem nadtlenu wodoru [26]. Charakterystyczne dla metod pogłębionego utleniania jest wytwarzanie silnie reaktywnych rodników hydroksylowych OH[•], które cechują się potencjałem redoks równym 2,8 V [19, 24 – 25]. Rodniki hydroksylowe są nieselektywne, co pozwala na ich reakcję z różnymi związkami organicznymi i nieorganicznymi [27]. Zastosowanie technik pogłębionego utleniania wpływa na redukcję zużycia chemicznych utleniaczy oraz intensyfikację utleniania, przede wszystkim związków organicznych [19].

Reakcja UV-Fenton

Klasyczna reakcja Fentona, to reakcja jonów żelaza na drugim stopniu utlenienia z nadtlenkiem wodoru w środowisku kwaśnym (pH z zakresu od 3 do 5). W sposób ogólny można ją przedstawić zgodnie równaniem (2) [26]:



Mieszanina wyżej wymienionych reagentów nazywana jest odczynnikiem Fentona [26]. Modyfikacje tego procesu powodują głównie szybszą generację rodników $\text{OH}^\cdot$ [28]. Takie rozwiązanie umożliwia fotochemiczna reakcja Fentona wspomagana przez promieniowanie ultrafioletowe [26] przebiegająca zgodnie z równaniem (3):



Konfiguracja UV-Fenton wykorzystywana jest do utleniania barwników i pestycydów. Technologia ta wymaga wysokich kosztów energetycznych i eksploatacyjnych, jednakże charakteryzuje się wysoką skutecznością [26]. Alternatywą do sztucznego promieniowania UV jest wykorzystanie naturalnego promieniowania słonecznego, co pozwala na znaczną redukcję kosztów [28]. Fotolityczna reakcja Fentona znalazła również zastosowanie do oczyszczania ścieków pochodzących z przemysłu naftowego. Zaletą tego procesu jest szybkie i efektywne przekształcanie zanieczyszczeń ropopochodnych [28].

Proces UV/O₃ i UV/H₂O₂

Promieniowanie ultrafioletowe może wspomagać przebieg procesu ozonowania. Promienie UV są wykorzystywane w celu intensyfikacji generowania rodników hydroksylowych [13, 26]. Proces ten można stosować do degradacji wielu różnych zanieczyszczeń w sposób skuteczniejszy niż w przypadku zastosowania ozonowania jako samodzielnego procesu [13]. Degradacja zanieczyszczeń może być prowadzona w układzie jednostopniowym, w którym ścieki są poddawane działaniu ozonu i promieniowania UV jednocześnie lub dwustopniowym, w którym występują dwa reaktory - najpierw ścieki poddawane są ozonowaniu, a następnie naświetlaniu promieniowaniem UV [26].

Wspomaganie procesu rozkładu zanieczyszczeń możliwe jest również w wyniku ich napromieniowania w obecności dodatkowych utleniaczy w postaci H_2O_2 . Fotochemiczne wytwarzanie rodników hydroksylowych przebiega wówczas znacznie efektywniej, ponieważ w trakcie fotolizy cząsteczki H_2O_2 powstają dwa rodniki hydroksylowe [19, 29]. To rozwiązanie technologiczne wymaga stałego dodatku utleniacza, co wpływa na wzrost kosztów eksploatacji tego układu [1].

Literatura przedmiotu wskazuje ponadto na znaczną skuteczność procesu $O_3/H_2O_2/UV$ [13, 29, 30]. Kombinacja wykorzystująca ozonowanie, nadtlenek wodoru i promieniowanie ultrafioletowe przyspiesza rozkład ozonu, przez co przyczynia się do szybszej generacji rodników hydroksylowych. Jest to proces ekonomiczny i możliwy do zastosowania do różnych rodzajów ścieków [29].

Układ TiO_2/UV

W układzie TiO_2/UV wykorzystywane jest zjawisko tworzenia się rodników hydroksylowych na powierzchni półprzewodnika w postaci ditlenku tytanu pod wpływem działania promieniowania UV [1]. Zastosowanie dwutlenku tytanu zaliczane jest do fotokatalitycznych metod wytwarzania rodników hydroksylowych [19]. Aktywność dezynfekcyjna dwutlenku tytanu związana jest z powstawaniem silnie reaktywnych form tlenu, takich jak rodnik hydroksylowy $OH^\bullet$ czy też anionorodnik ponadtlenkowy $O_2^{\bullet-}$. Pod wpływem tych form tlenu, dochodzi do utleniania fosfolipidów w błonie komórkowej mikroorganizmów, która prowadzi do śmierci komórki [21].

Dwutlenek tytanu w połączeniu z promieniowaniem ultrafioletowym stosowany jest m.in. do dezynfekcji ścieków oczyszczonych w oczyszczalni w Hong Kongu (Chiny) i Lozannie (Szwajcaria) [21]. Technika ta wymaga stałych dostaw energii i okresowej wymiany promienników generujących promieniowanie UV jak również wprowadzanie do układu określonych dawek półprzewodnika [1].

Fotodegradacja, czyli utlenianie przy udziale promieniowania ultrafioletowego w obecności fotokatalizatorów, takich jak tlenki TiO_2 , ZnO , SnO_2 , oraz siarczki, np. ZnS , CdS znajduje szerokie zastosowanie w trakcie rozkładu trudnobiodegradowalnych mikrozanieczyszczeń organicznych.

Mikrozanieczyszczenia organiczne obecne w dopływach do oczyszczalni nie są usuwane w trakcie klasycznego procesu oczyszczania ścieków. Wśród nich można wyróżnić m.in. farmaceutyki, które obecne są nie tylko w ściekach (przed i po oczyszczeniu), ale również w wodach powierzchniowych, wodzie gruntowej, wodzie pitnej, do których trafiły w wyniku niepełnego oczyszczenia ścieków [31, 32]. Odpływy z oczyszczalni konwencjonalnych stanowią podstawowe źródło farmaceutyków w środowisku [32].

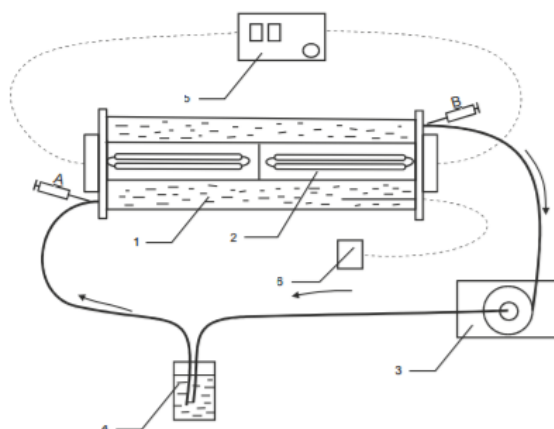
W Polsce farmaceutyki konsumowane są w nadmiernej ilości. Wzrost liczby ludności w połączeniu z nadmierną konsumpcją i produkcją powodują nasilenie się problemu [31, 32]. Wiele z farmaceutyków to leki przeciwbólowe i przeciwzapalne, które wraz z kałem i moczem dostają się do ścieków i dalej do oczyszczalni ścieków. Usunięcie ich metodami biologicznymi jest praktycznie niemożliwe, co oznacza, że znaczne ich ilości znajdują się w odpływach z oczyszczalni i trafiają do środowiska [31]. Farmaceutyki są aktywne biologicznie, trwałe w środowisku, niepodatne na rozkład biologiczny i mogą kumulować się w organizmach żywych

[31, 32]. Dla przykładu związki takie jak ibuprofen czy kwas mefanamowy są trwałe w środowisku wodnym, odporne na działanie promieniowania ultrafioletowego, jednak utleniają się katalitycznie w obecności tlenu tytanu, który jest najpopularniejszym z katalizatorów [31, 32].

Mikrozanieczyszczenia organiczne, a przede wszystkim EDCs - *Endocrine Disrupters Compounds*, czyli związki zakłócające procesy hormonalne, również stanowią potencjalne zagrożenie dla środowiska, a także wpływają ujemnie na systemy dokrewne ludzi i zwierząt [33]. Jednym ze związków, który charakteryzuje się aktywnością estrogeniczną, jest bisfenol A, obecny m.in. w składzie farb, lakierów, tworzyw sztucznych. Jest on przedstawicielem grupy ksenoestrogenów, które łączą się z receptorami estrogenowymi, co może prowadzić do zaburzeń hormonalnych i chorób. Jest on niemetabolizowany w ciele człowieka i w niezmienionej formie zostaje on wydalony wraz z kałem i moczem. Prace nad usuwaniem tego związku ze ścieków i wody często opierają się na zastosowaniu technik zaawansowanego utleniania. W przypadku bisfenolu A skuteczną metodą jest połączenie naświetlania promieniami UV wraz z użyciem ozonowania. Zastosowanie promieniowania UV jako procesu samodzielnego wymusza stosowania bardzo długich czasów naświetlania, a zastosowanie jedynie ozonowania jest skuteczne jedynie w przypadku bardzo dużych dawek ozonu [34]. Proces integrujący działanie ozonu z fotodegradacją znacznie przyspiesza rozkład mikrozanieczyszczenia obniżając koszty eksploatacyjne samodzielných fizykochemicznych procesów jego degradacji.

W ostatnim czasie coraz bardziej skupia się uwagę na zastosowaniu metod pogłębianego utleniania w oczyszczaniu ścieków pod kątem usuwania wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) [25, 35, 36]. Użycie promieniowania UV do usuwania WWA pozwala na obniżenie stężenia węglowodorów nawet do ponad 90%. Niektóre ze związków powstałych w wyniku rozpadu WWA mogą być toksyczne. Stopień rozkładu poszczególnych WWA zależy od czasu naświetlania. Skuteczność dla trójpierścieniowych węglowodorów sięga 87% (3 minuty), dla pięciopierścieniowych - 86% (czas naświetlania 5 min) [36].

Działanie promieniowania UV z powodzeniem stosowane jest również w systemach integrujących technologie membranowe z zaawansowanymi procesami utleniania. W trakcie prowadzenia procesu filtracji membranowej dochodzi do niekorzystnego zjawiska blokowania powierzchni i porów membrany przez zjawisko foulingu, co w konsekwencji prowadzi do spadku wydajności pracy membrany, a także jej zdolności separacyjnych. Stosując promieniowanie ultrafioletowe połączone z użyciem nadtlenku wodoru (UV/H_2O_2) jako wstępne utlenianie chemiczne ścieków, pozwala na ograniczenie powlekania membrany, co poprawia parametry filtracji membranowej ścieków [37]. Przykładowy schemat pracy reaktora membranowego wyposażonego w lampę UV dla oczyszczania ścieków metodą UV/H_2O_2 został przedstawiony na rysunku 2.



Rys.2. Schemat reaktora z lampą UV dla oczyszczania ścieków metodą UV/H_2O_2 (1 - szklany reaktor, 2 - kwarcowa tuleja z lampą UV, 3 - pompa perystaltyczna, 4 - zbiornik zamykania systemu, 5 - zasilacz lampy UV, 6 - czujnik temperatury, A, B - strzykawki do poboru prób ścieków na wlocie i wylocie do reaktora)

Źródło: Żyła R., Sójka-Ledakowicz J., Michalska K., Kos L., Ledakowicz S., Effect of UV/H_2O_2 Oxidation on Fouling in Textile Wastewater Nanofiltration. *Fibres & Textiles in Eastern Europe* 2012, 1, s. 99 – 104

Podsumowanie

W pracy omówiono zastosowanie promieniowania UV do uzdatniania wody i oczyszczania ścieków. Promieniowanie ultrafioletowe wykorzystywane jest głównie do dezynfekcji wody, jako samodzielny proces w przypadku szczelnych sieci wodociągowych i przy przesyle wody na niewielkie odległości oraz łącznie z metodami chemicznymi (np. chlorowaniem), by zabezpieczyć wodę przed jej powtórным skażeniem w trakcie przepływu przez sieć. Naświetlanie UV wykorzystuje się także w przemyśle spożywczym, do dezynfekcji napojów. W przypadku dezynfekcji ścieków, rola promieniowania UV sprowadza się przede wszystkim do dezynfekcji ścieków oczyszczonych w celu ochrony odbiornika i terenów położonych poniżej ujścia ścieków, a także dla zwiększenia podatności zanieczyszczeń na degradację, jako wsparcie w tworzeniu rodników hydroksylowych w procesach zaawansowanego utleniania (AOPs).

Literatura

- [1] Słoboda M., Włodyka-Bergier A., *Analiza możliwości zastosowania zaawansowanych metod utleniania do dezynfekcji ścieków komunalnych*. Logistyka 2015, 4(CD3), s. 9773 – 9779.
- [2] Paul Chen J., Yang L., Wang L., Zhang B. *Ultraviolet Radiation for Disinfection* Pod. red. Yung-Tse Hung, Nazih K. Shammash Lawrence K. Wang., *Advanced Physicochemical Treatment Processes*. Humana Press 2006, s. 317 – 365.
- [3] Zamajski R., Ultrafiolet., *Nowoczesna metoda dezynfekcji wody i ścieków*. [<http://www.technologia-wody.pl/index.php?req=praktyka&id=24> [dostęp 18.01.2017]
- [4] Gromiec M., Gromiec T., *Dezynfekcja wody i ścieków za pomocą promieniowania UV*. Wodociągi i Kanalizacja 2013, 7-8, s. 44 – 47.
- [5] Solecka M., *Zastosowanie promieniowania ultrafioletowego do dezynfekcji ścieków miejskich*. Ekologia i Technika 2011, 9(3), s. 115 – 121.
- [6] Michałkiewicz M., Jeż-Walkowiak J., Dymaczewski Z., Sozański M., *Dezynfekcja ścieków*. Inżynieria ekologiczna 2011, 4, s. 38 – 51.
- [7] Parys S., *Dezynfekcja wody pitnej za pomocą promieniowania UV*. Materiały budowlane 2001, 5, s. 88 – 92.
- [8] Gromiec, T., *Zastosowanie nowych urządzeń do dezynfekcji wody i ścieków*. Gaz, Woda i Technika Sanitarna 2012, 9, s. 386 – 391.
- [9] Wyczarska-Kokot, J., *Nowoczesne i innowacyjne technologie oczyszczania wody basenowej*. Rynek Instalacyjny 2009, 12, s. 96 – 99.
- [10] Gońka K., Oboza K., *Wyższa jakość po niższej cenie*. Nowoczesne Budownictwo Inżynieryjne 2006, 3, s. 19 – 20.
- [11] Roeske W., *Dezynfekcja wody pitnej*. Bydgoszcz: Projprzem-EKO, 2007.
- [12] Environmental Protection Agency, *Water Treatment Manual: Disinfection*. 2011.
https://www.epa.ie/pubs/advice/drinkingwater/Disinfection2_web.pdf. [dostęp: 15.01.17]
- [13] Anielak A., *Wysokoefektywne metody oczyszczania wody*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, 2015.
- [14] Spellman F., *Water and Wastewater Treatment Plant Operations*. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2009.
- [15] *Guidelines for Drinking-water Quality. Volume 1. Recommendations*. Geneva: World Health Organization, 2008.
- [16] Bodzek M., Konieczny K., *Wykorzystanie procesów membranowych w uzdatnianiu wody*. Bydgoszcz: Projprzem-EKO, 2005.

- [17] Włodyka-Bergier A., Bergier T., *Badania wpływu promieniowania nadfioletowego na stabilność mikrobiologiczną wody*. Ochrona Środowiska 2015, 4, s. 47 – 50.
- [18] Wyczarska-Kokot, J., *Uzdatnianie wody w instalacji domowej*. Rynek Instalacyjny 2013, 4, s. 78.
- [19] Gumińska J., Barbusiński K., *Kierunki rozwoju innowacyjnych technologii oczyszczania wody i ścieków w perspektywie 2015-2020*. Pod red. Barbusiński K., *Aktualne zagadnienia w inżynierii środowiska*. Gliwice: Politechnika Śląska, 2015, s. 119 – 130.
- [20] Malej J., *Wysoko sprawne oczyszczalnie ścieków a zagrożenia kąpielisk publicznych*. Wodociągi i Kanalizacja 2008, 11, s. 48 – 49.
- [21] Solecka M., *Zastosowanie fotokatalizy TiO₂/UV do dezynfekcji ścieków miejskich*. Gaz, Woda i Technika Sanitarna 2014, 10, s. 403 – 406.
- [22] Quant B., *Ocena możliwości dezynfekcji biologicznie oczyszczonych ścieków na przykładzie Grupowej Oczyszczalni Ścieków „Dębogórze” w Gdyni*. Gaz, Woda i Technika Sanitarna 2015, 12, s. 443 – 448.
- [23] Quant B., Bray R., Olańczuk-Neyman K., Jankowska K., Kulbat E., Łuczkiewicz A., Sokołowska A., Fudała S., *Badania nad dezynfekcją ścieków oczyszczonych odprowadzanych do wód powierzchniowych*. <http://wis.pol.lublin.pl/kongres3/tom4/2.pdf>. [dostęp: 24.01.17.]
- [24] Stosik-Fleszar H., Pasela R., *Wpływ promieniowania UV na eliminację bakterii wskaźnikowych w odpływach z oczyszczalni ścieków "Gdańsk - Wschód"*. Inżynieria Morska i Geotechnika 2014,3, s. 183 – 187.
- [25] Turek A., Włodarczyk-Makula M., *Efektywność rozkładu WWA w roztworach wodnych o różnych wartościach pH pod wpływem promieniowania UV*. Inżynieria i Ochrona Środowiska 2015, 18(3), s. 343 – 357.
- [26] Barbusiński K., *Intensyfikacja procesu oczyszczania ścieków i stabilizacji osadów nadmiernych z wykorzystaniem odczynnika Fentona*. Gliwice: Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej nr 1603, 2004.
- [27] Sadowska-Bartosz I., Galiniak S., Bartosz G., *Reakcja Fentona*. Kosmos. Problemy Nauk Biologicznych 2014, 63(3), s. 309 – 314.
- [28] Rubio-Clemente A., Chica E., Peñuela G., *Petrochemical Wastewater Treatment by Photo-Fenton Process*. Water, Air, Soil Pollution 2015, s. 226 – 262.
- [29] Barbusiński K., *Zaawansowane utlenianie w procesach oczyszczania wybranych ścieków przemysłowych*. Gliwice: Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, 2013.
- [30] Biń A., *Zastosowanie metod pogłębionego utleniania*. Wodociągi i Kanalizacja 2011, 10,s. 36 – 39.

- [31] Adamek E., Jakubczyk J., Baran W., Makowski A., Lipska I., Ziemiańska J., Sobczak A., *Fotodegradacja wybranych leków przeciwzapalnych w środowisku wodnym*. Proceedings of ECOpole2011, 5(1), s. 147 – 153.
- [32] Czech B., *Usuwanie farmaceutyków z wód i ścieków z wykorzystaniem metod adsorpcyjnych i fotokatalitycznych*. Absorbenty i Katalizatory - Wybrane Technologie a Środowisko 2012, 2, s. 453 – 466.
- [33] Dudziak M., Burdzik-Niemiec E., *Badania porównawcze rozkładu wybranych estrogenów i ksenoestrogenów w procesie UV i UV/O₃*. Proceedings of ECOpole, 2015, 9(1), s. 589 – 595.
- [34] Dudziak M., Burdzik E., Kudlek-Jelonek E., *Wstępne badania nad usuwaniem bisfenolu A w procesach UV, O₃ i UV-O₃*. Pod. red. Traczewska T., Kaźmierczak B.: *Interdyscyplinarne zagadnienia w inżynierii środowiska*. 4. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 2014, s.212 – 219.
- [35] Włodarczyk-Makuła M., *Zmiany ilościowe WWA w ściekach oczyszczonych podczas utleniania*. Rocznik Ochrona Środowiska 2011, 13, s. 1093 – 1104.
- [36] Turek A., Włodarczyk-Makuła M., *Wpływ czasu promieniowania UV na rozpad WWA w ściekach przemysłowych*. Technologia Wody 2015, 6, s. 88 – 93.
- [37] Żyła R., Sójka-Ledakowicz J., Michalska K., Kos L., Ledakowicz S., *Effect of UV/H₂O₂ Oxidation on Fouling in Textile Wastewater Nanofiltration*. Fibres & Textiles in Eastern Europe 2012, 1, s. 99 – 104.

mgr inż. Iwona Kinga Piszczatowska¹⁾

Politechnika Białostocka, Wydział Budownictwa i inżynierii Środowiska

Katedra Systemów Inżynierii Środowiska

¹⁾ipiszczatowska@wobi.pl

ROZBUDOWA REAKTORÓW BIOLOGICZNYCH OCZYSZCZALNI ŚCIEKÓW W BIAŁYMSTOKU

Development of sewage treatment plant's biological reactors in Białystok

Słowa kluczowe: oczyszczanie ścieków, denitryfikacja, defosfatacja

Keywords: wastewater treatment, denitrification, defosforation

Streszczenie:

W celu ustabilizowanie procesu oczyszczania ścieków w 2016 r. rozpoczęto modernizację białostockiej oczyszczalni ścieków. Rozbudowa reaktorów biologicznych przyczyni się do redukcji ładunków azotu szczególnie przy niskich temperaturach oraz zapewnienia niezawodności eksploatacyjnej pod kątem doprowadzanego ładunku w ściekach surowych. Dodatkowo zapewni utrzymanie jakości ścieków oczyszczonych, w zakresie azotu, na poziomie wymaganym przepisami prawa polskiego i unijnego. Obecnie oczyszczania pracuje na granicy wymaganej przepisami usuwalności azotu w ściekach oczyszczonych. Rozbudowa układu biologicznego oczyszczalni w I etapie polega na budowie dwóch reaktorów biologicznych o łącznej kubaturze 14 000 m³ dla przepływu ścieków 80 000 m³/d z zapewnieniem rozwiązań umożliwiających dalszą rozbudowę układu. I etap inwestycji zakłada, że ścieki w ilości 80 000 m³/d po oczyszczeniu mechanicznym na istniejących urządzeniach będą dopływały tak jak dotychczas do 4 komór denitryfikacji osadu o kubaturze 1 800 m³ każda i dalej do 4 komór beztlenowych (defosfatacji) o kuba-

turze 1 800 m³ każda. Następnie ścieki będą rozdzielone na 8 istniejących bloków oraz na 2 nowe reaktory biologiczne o kubaturze 7 000 m³ każdy, 64 000 m³/d ścieków popłynie do istniejących bloków, a 16 000 m³/d do nowych. II etap rozbudowy części biologicznej oczyszczalni polegać będzie na budowie dwóch kolejnych bloków biologicznych, żelbetowych o łącznej kubaturze 14 000 m³ dla docelowego przepływu ścieków 100 000 m³/d.

Przesłanki realizacji inwestycji

Główną przesłanką rozbudowy reaktorów biologicznych białostockiej oczyszczalni ścieków jest ustabilizowanie procesu oczyszczania ścieków, a szczególnie redukcji ładunków azotu przy niskich temperaturach. Rozbudowa części biologicznej przełoży się na zapewnienie niezawodności eksploatacyjnej pod kątem doprowadzanego ładunku w ściekach surowych. Rozbudowa i przebudowa układu biologicznego oczyszczalni w technologii Bardenpho, została przyjęta tak, by obiekt spełniał wszelkie wymogi polskich oraz unijnych przepisów w zakresie ochrony środowiska. Zaplanowano, iż oczyszczalnia musi zapewnić przyjęcie i oczyszczenie średniej ilości ścieków $Q_{srd} = 100\,000\text{ m}^3/\text{d}$. W chwili obecnej RLM oczyszczalni wynosi około 450 000. Dla aktualnie realizowanej inwestycji I-go etapu rozbudowy oczyszczalni, zakładającego budowę dwóch nowych reaktorów, dla przyjęcia przepływu ścieków $Q_{srd} = 80\,000\text{ m}^3$, ilość RLM wyniesie 740 000. Dla okresu docelowego przewidywany RLM wniesie 925 000.

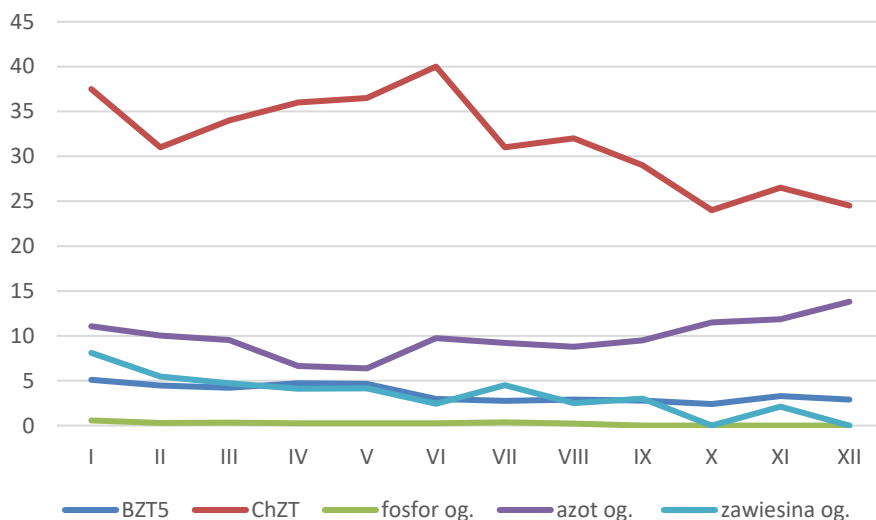
Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska w sprawie warunków jakie należy spełnić przy wprowadzeniu ścieków do wód lub do ziemi oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, stężenie podstawowych zanieczyszczeń w ściekach oczyszczonych na obiektach białostockiej oczyszczalni ścieków nie może przekraczać wartości, które przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Dopuszczalne wartości wskaźników zanieczyszczeń lub minimalny procent redukcji zanieczyszczeń dla ścieków komunalnych wprowadzanych do wód dla RLM 100000 i powyżej

Lp	Zanieczyszczenie	Stężenie [g/m ³] lub redukcja [%]
1	BZT ₅ przy 20°C	15 lub 90%
2	ChZT _{Cr}	125 lub 75%
3	Azot ogólny	10 lub 70-80%
4	Fosfor ogólny	1 lub 80%
5	Zawiesiny ogólne	35 lub 90%

Źródło: 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

Inwestycja będzie realizowana w ramach dwóch odrębnych etapów tj: Rozbudowa części biologicznej oczyszczalni ścieków I etap oraz II etap. W trakcie przygotowywania inwestycji przeanalizowano trzy warianty modernizacji i rozbudowy bloku biologicznego.



Rys. 1. Jakość ścieków oczyszczonych w białostockiej oczyszczalni ścieków w 2016 r

Źródło: „Wodociągi Białostockie” Sp. z o.o.

Pierwszy z nich to model „Klasyczny”, polegający na utrzymaniu istniejącej technologii osadu czynnego i istniejącego podziału bloku biologicznego na strefy: predenitryfikacji, beztlenową, denitryfikacji, zmienną (KD/KN) oraz nityfikacji. Drugi to „MBBR/Hybas” charakteryzujący się technologią opartą na zjawisku tworzenia biofilmu na materiale nośnikowym z PE lub PP o gęstości zbliżonej do gęstości wody. Natomiast trzecim rozpatrywanym wariantem stała się „Technologia Biostyr” oparta na lekkim zawieszonym złożu biologicznym umożliwiającym usuwanie azotu w jednym cyklu bez potrzeby stosowania recyrkulacji ścieków. Ostatecznie wybrany został wariant klasyczny oparty o zmodyfikowany proces Bardenpho. W wariacie tym założono oczyszczanie ścieków technologią osadu czynnego z utrzymaniem takiego samego podziału bloku biologicznego na strefy o zróżnicowanych parametrach natleniania: predenitryfikacji, beztlenową (defosfatacji), niedotlenioną (denitryfikacji), zmienną (denitryfikacji/nitryfikacji) oraz tlenową (nitryfikacji). Układ stref predenitryfikacji oraz beztlenowej pozostawiono bez zmian, a w celu skutecznego oczyszczania ścieków do wymaganych parametrów przy założeniu utrzymania stężenia osadu czynnego na poziomie $3,8 \text{ kg/m}^3$ przewidziano zwiększenie kubatury stref denitryfikacji i nitryfikacji do $84\,000 \text{ m}^3$. Obecna kuba-

tura do prowadzenia denitryfikacji i nityfikacji wynosi $56\,000\text{ m}^3$ co oznacza, że modernizacja oczyszczalni w tym wariantcie będzie polegała na dobudowie dodatkowych reaktorów biologicznych o pojemności czynnej $28\,000\text{ m}^3$.

Rozbudowa części biologicznej oczyszczalni ścieków - I etap

Rozbudowa układu biologicznego oczyszczalni w I etapie polega na budowie dwóch bloków biologicznych o łącznej kubaturze $14\,000\text{ m}^3$ dla przepływu ścieków $80\,000\text{ m}^3/\text{d}$ z zapewnieniem rozwiązań umożliwiających dalszą rozbudowę układu dla docelowego przepływu ścieków $100\,000\text{ m}^3/\text{d}$.



Rys. 2. Reaktor biologiczny w fazie budowy

Źródło: „Wodociągi Białostockie” Sp. z o.o.

I etap inwestycji zakłada, że ścieki w ilości $80\,000\text{ m}^3/\text{d}$ po oczyszczeniu mechanicznym na istniejących urządzeniach będą dopływały tak jak dotychczas do 4 komór denitryfikacji osadu o kubaturze $1\,800\text{ m}^3$ każda, oraz dalej do 4 komór beztlenowych (defosfatacji) o kubaturze $1\,800\text{ m}^3$ każda. Następnie ścieki będą rozdzielone na 8 istniejących bloków oraz na 2 nowe bloki biologiczne o kubaturze

7 000 m³ każdy. 16 000 m³/d ścieków popłynie do nowych bloków, a 64 000 m³/d do już istniejących. Napowietrzanie w nowych blokach odbywać się będzie za pomocą aeratorów powierzchniowych. W dwóch nowo budowanych blokach biologicznych zostaną wydzielone następujące strefy: denitryfikacji –KD, przemienna –KD/KN, nitryfikacji –KN.



Rys. 3. Przygotowanie zbrojenia niecki reaktora biologicznego

Źródło: „Wodociągi Białostockie” Sp. z o.o.

Sterowanie ilością ścieków doprowadzanych do bloków biologicznych odbywać się będzie za pomocą zastawek regulacyjnych, które zostaną zabudowane na wylotach z poszczególnych bloków biologicznych. Ścieki po przepłynięciu przez bloki biologiczne zostaną odprowadzone do projektowanego kanału otwartego, a następnie doprowadzone do 6 istniejących osadników wtórnych. Do kanału otwartego przed osadnikami zostanie doprowadzony koagulant do redukcji fosforu z istniejącej stacji dozowania koagulantu. Układ dozowania zostanie rozbudowany o dodatkową pompę tłoczącą. Jako dodatkowe zabezpieczenie realizacji procesu zostanie wybudowana stacja dozowania węgla organicznego. W szczególnych przypadkach, gdy zagrożone będzie utrzymanie procesu węgiel organiczny rurociągami tłocznymi będzie doprowadzony do kanałów recyrkulacji wewnętrznej w blo-

kach biologicznych. Na istniejących rurociągach doprowadzających ścieki do istniejących bloków biologicznych zostaną wybudowane komory żelbetowe z przepływomierzami elektromagnetycznymi. Układ pomiarowy oraz przelewy regulowane zapewnią równomierne obciążenie ściekami i ładunkiem komór nityfikacji i denityfikacji.



Rys. 4. Budowa komory z rurociągami GRP doprowadzającymi ścieki

Źródło: „Wodociągi Białostockie” Sp. z o.o.

Zakres rzeczowy I etapu realizacji inwestycji w zakresie budowy obejmie budowę dwóch bloków biologicznych, wyposażonych m.in. w pompy do recyrkulacji, mieszadła, aeratory powierzchniowe, suwnicę bramową ręczną do wyciągania aeratorów, budowę komór na rurociągach technologicznych, budowę kanału otwartego przed osadnikami wtórnymi oraz budowę stacji dozowania zewnętrznego źródła węgla do procesu biologicznego. Nie obejdzie się oczywiście bez budowy rurociągów technologicznych takich jak kanał doprowadzający ścieki do bloków biologicznych, kanał odprowadzający ścieki po blokach biologicznych, podłączenia wpustu do kanalizacji ogólnospławnej, rurociągu tłoczego koagulantu, rurociągu tłoczego węgla organicznego do procesu biologicznego oczyszczania ścieków, rurociągu spustowego z bloków oraz z wanny przy stacji dozowania węgla orga-

nicznego, rurociągu sprężonego powietrza przy kanale otwartym, wykonania połączeń kablowych sterujących i zasilających poszczególne projektowane obiekty, instalacje oświetleniowe terenu, wykonania dróg dojazdowych i chodników do poszczególnych projektowanych obiektów oraz zagospodarowanie terenu po zakończeniu inwestycji. W zakresie przebudowy zakres obejmie przebudowę stacji dozowania koagulantu oraz przebudowę istniejących obiektów reaktorów biologicznych, kanału otwartego znajdującego się przy osadnikach wstępnych, wymianę i montaż zastawek oraz przelewów uchylnych istniejących rurociągów doprowadzających ścieki do bloków biologicznych poprzez zabudowanie komór pomiarowych.



Rys. 5. Czyszczenie z lodu podłoża i zbrojenia przed betonowaniem

Źródło: „Wodociągi Białostockie” Sp. z o.o.

Dobudowa części kubatury o pojemności 14 000 m³ jest w chwili obecnej realizowana jako I etap rozbudowy części biologicznej oczyszczalni. Pozostałe 14 000 m³ dotyczy budowy dwóch dodatkowych reaktorów biologicznych w II etapie rozbudowy części biologicznej.

Rozbudowa części biologicznej oczyszczalni ścieków - II etap

Przy projektowaniu części biologicznej wykorzystano obliczenia wykonane programem komputerowym Ekspert Osadu Czynnego uwzględniającym wytyczne ATV.

Tabela 2. Wyniki obliczeń z programu Ekspert Osadu Czynnego

Parametr	Temperatura ścieków		
	10°C	12°C	20°C
Przepływ średni $Q_{\text{śrd}}$ m ³ /d	100 000	100 000	100 000
Przepływ maksymalny q_h m ³ /h	5 600	5 600	5 600
Azot amonowy w odpływie GN_{NH_4} /m ³	1,0	1,0	1,0
Azot azotanowy w odpływie GN_{NO_3} /m ³	8,0	8,0	8,0
Fosfor w odpływie GP /m ³	1,0	0,8	0,8
Objętość czynna reaktora (KD+KN) m ³	84 000	84 000	84 000
Udział strefy denitryfikacji %	40	50	20
Objętość czynna strefy denitryfikacji m ³	33 600	42 000	16 800
Objętość czynna strefy nityfikacji m ³	50 400	42 000	67 200
Zawartość suchej masy osadu kg/m ³	3,8	3,8	3,8
Obciążenie osadu ładunkiem kg/kgd	0,091	0,091	0,091
Wiek osadu	13,2	13,9	15,4
Współczynnik bezpieczeństwa	1,43	1,52	5,89
Azot do nityfikacji g/m ³	77,5	77,5	77,5
Azot azotanowy do denitryfikacji g/m ³	69,5	69,5	69,5
Współczynnik recyrkulacji ($\alpha+\beta$) %	880	880	880
Przyrost osadu z rozkładu związków węgla kg/d	20 073	19 305	17 056
Przyrost osadu z dozowania źródła węgla kg/d	2 759	2 310	2 430
Przyrost osadu z biologicznej defosfatacji kg/d	1 305	1 305	1 305
Przyrost osadu ze strącania fosforu kg/d	-	-	-
Przyrost osadu całkowity kg/d	24 137	22 920	20 791
Zużycie tlenu do rozkładu związków węgla kg/d	31 941	33 071	36 378
Zużycie tlenu do eliminacji azotu kg/d	21 551	20 710	23 317
Zużycie tlenu całkowite kg/d	53 492	53 781	59 695
Zużycie tlenu w 4 nowych reaktorach kg/d	17 830	17 930	19 900
Współczynnik uderzeniowy dla rozkładu zw. węgla	1,15	1,15	1,15
Współczynnik uderzeniowy dla nityfikacji	1,60	1,60	1,60
Maksymalne godzinowe zapotrzebowanie na tlen kg/h	3 062	3 074	3 320
j.w. w 4 nowych reaktorach kg/h	1 020	1 025	1 110
Średnie zapotrzebowanie powietrza ¹ m ³ /h	44 860	45 100	50 070
j.w. w 4 nowych reaktorach m ³ /min	14 960	15 033	16 690
Maksymalne zapotrzebowanie powietrza m ³ /h	61 640	61 880	66 830
j.w. w 4 nowych reaktorach m ³ /h	20 540	20 630	22 280

¹Przy napowietrzaniu drobnopęcherzykowym

Źródło: Koncepcja rozbudowy i modernizacji części biologicznej oczyszczalni ścieków w Białymstoku

II etap rozbudowy części biologicznej oczyszczalni polegać będzie na budowie dwóch kolejnych bloków biologicznych, żelbetowych o łącznej kubaturze 14 000 m³ dla docelowego przepływu ścieków 100 000 m³/d. Ścieki ze wspólnego koryta będą równomiernie rozprowadzane na dwa bloki biologiczne. W dwóch blokach biologicznych zostaną wydzielone, analogicznie jak w I etapie, strefy denitryfikacji – KD, przemiennej – KD/KN, nityfikacji – KN.

Po przepłynięciu przez bloki biologiczne ścieki będą odprowadzane do wspólnego koryta odpływowego znajdującego się na końcu bloków. Dopływ do koryta odbywać się będzie za pomocą zastawek przelewowych regulacyjnych. System napowietrzania ścieków odbywać się będzie za pomocą aeratorów powierzchniowych. Każdy blok biologiczny wyposażony będzie w pompy do recyrkulacji wewnętrznej pompujące ścieki z końca strefy nityfikacji na początek denitryfikacji. W blokach biologicznych znajdować się będą mieszadła. Każdy blok biologiczny będzie wyposażony w suwnicę bramową ręczną, która będzie umożliwiała wyciąganie aeratorów. Przedsięwzięcie obejmuje swoim zakresem również odbudowę wszystkich nawierzchni po robotach budowlanych związanych z realizacją przedmiotowej inwestycji (odtworzenie nawierzchni drogowych z korektą wysokości).

Zakres rzeczowy II etapu rozbudowy części biologicznej oczyszczalni ścieków obejmie budowę dwóch bloków biologicznych, wyposażonych m.in. w pompy do recyrkulacji, mieszadła, aeratory powierzchniowe, suwnicę bramową ręczną do wyciągania aeratorów; budowę komór na projektowanych rurociągach technologicznych, budowę stacji średniego i niskiego napięcia, rozbudowę stacji dozowania zewnętrznego źródła węgla organicznego, budowę instalacji technologicznych podziemnych, sieci sanitarnych, instalacji, energetycznych zasilających i sterujących oraz AKPiA, oraz oświetlenia oraz budowę nowych ulic dojazdowych do reaktorów i placów.

Podsumowanie

Prowadzona aktualnie modernizacja i rozbudowa reaktorów biologicznych przyczyni się do ustabilizowania procesu oczyszczania ścieków w białostockiej oczyszczalni ścieków. Głównym celem modernizacji jest większa redukcja ładunków azotu, szczególnie przy niskich temperaturach oraz zapewnienie niezawodności eksploatacyjnej pod kątem doprowadzanego ładunku w ściekach surowych. Dodatkowo istotne jest zapewnienie utrzymania jakości ścieków oczyszczonych w zakresie azotu, na poziomie wymaganym przepisami prawa polskiego i unijnego.

Literatura

- [1] Dymaczewski Z., Oleszkiewicz J., Sozański M., *Poradnik eksploatatora oczyszczalni ścieków*, PZITS., Poznań 1997.
- [2] Gajewski G., Ferenz A., Rapir A.J., Surma M., Pacyna T., Kiler J., *Projekt Budowlany „Rozbudowa części biologicznej oczyszczalni ścieków w Białymstoku – II etap.”* Biuro Projektów Budownictwa Komunalnego we Wrocławiu, Wrocław 2016.
- [3] Goławski K., Madeła M., *Koncepcja rozbudowy i modernizacji części biologicznej oczyszczalni ścieków w Białymstoku* Biuro Projektów Budownictwa Komunalnego we Wrocławiu, Wrocław 2011.
- [4] Heidrich A., Witkowski A., *Urządzenia do oczyszczania ścieków. Projektowanie, przykłady obliczeń*, Wydawnictwo „Seidel Przywecki” Sp. zo.o., Warszawa 2005.
- [5] Henze M., Harremoes P., Jes La Cour Jansen, Arvin E., *Oczyszczanie ścieków. Procesy biologiczne i chemiczne*, Wydawnictwo Politechniki Świętokrzyskiej w Kielcach, Kielce 2002.
- [6] Klimiuk E., Łebkowska M., *Biotechnologia w ochronie środowiska*, PWN, Warszawa 2008.
- [7] Łomotowski J., Szpindor A., *Nowoczesne systemy oczyszczania ścieków*, Wydawnictwo Arkady, Warszawa 2002.
- [8] 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.
- [9] Surma M., *Raport oddziaływania przedsięwzięcia na środowisko – Rozbudowa części biologicznej oczyszczalni ścieków w Białymstoku – II etap*, Biuro Projektów Budownictwa Komunalnego we Wrocławiu, Wrocław 2016.
- [10] Surma M., *Raport oddziaływania przedsięwzięcia na środowisko – Rozbudowa i przebudowa części biologicznej oczyszczalni ścieków w Białymstoku*, Biuro Projektów Budownictwa Komunalnego we Wrocławiu, Wrocław 2013.
- [11] Surma M., Szymecki P., Cegielska E., Szczepanik I., Ferenz A., Rapir A.J., Jędrzejczak J., Kiler J., Sztuk S., Karolczak M., Iwaniuk S., *Projekt Budowlany „Rozbudowa i przebudowa części biologicznej oczyszczalni ścieków w Białymstoku.”* Biuro Projektów Budownictwa Komunalnego we Wrocławiu, Wrocław 2013.
- [12] Szewczyk W.K., *Biologiczne metody usuwania związków azotu ze ścieków*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2005.

Badania zrealizowano w ramach pracy nr MB/WBiŚ/7/2016, sfinansowanej ze środków na naukę MNiSW.

dr inż. Zbigniew Kowalewski¹⁾, mgr inż. Michał Preisner²⁾

AGH Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie,
Wydział Geodezji Górniczej i Inżynierii Środowiska
Katedra Kształtowania i Ochrony Środowiska

¹⁾kowalew@agh.edu.pl, ²⁾preisner@agh.edu.pl

PRZEGLĄD OPROGRAMOWANIA DO MODELOWANIA PRACY OCZYSZCZALNI ŚCIEKÓW

Overview of wastewater treatment plants modelling software

Słowa kluczowe: oczyszczanie ścieków komunalnych, modele ASM

Keywords: municipal wastewater treatment, ASM models

Streszczenie:

Proces oczyszczania ścieków jest niezwykle skomplikowany, stąd też istnieje potrzeba wspomagania projektowania i eksploatacji oczyszczalni odpowiednim oprogramowaniem komputerowym. Artykuł stanowi przegląd tego typu oprogramowania. Wszystkie przedstawione programy służą do pomocy w projektowaniu i eksploatacji oczyszczalni wykonanych w technologii osadu czynnego. Obecnie jest to najbardziej popularna technologia na świecie jak i w Polsce, dodatkowo jest dość dobrze opisana matematycznie.

W pierwszej kolejności przedstawiono programy, które posługują się wytycznymi z niemieckich norm ATV. Normy te są szeroko rozpowszechnione w Polsce a sam proces projektowania i eksploatacji oczyszczalni sprowadza się do stosowania „inżynierskich”, empirycznych wzorów. Kolejne z prezentowanych programów oparte są modelach ASM. Modele ASM (Activated Sludge Model) są rozwijane od końca lat 60-tych. Bazują na grupie kilkunastu równań kinetycznych opisujących

życie bakterii osadu czynnego oraz na modelu przepływów. W zależności od wariantu, modele ASM opisują samą redukcję związków azotu lub dodatkowo defosfatację. Programy zawierające modele ASM można podzielić na komercyjne takie jak: BioWin, GPS-X czy Mike West oraz dostępne jako freeware. Artykuł przedstawia typowe zastosowania programów do symulacji pracy oczyszczalni oraz porównanie poszczególnych programów.

Wprowadzenie

W 2017 roku minęło dokładnie 30 lat od opublikowania przełomowego raportu naukowo-technicznego przedstawiającego pierwszy model osadu czynnego (Activated Sludge Model No. 1). Pięć lat trwały prace międzynarodowej grupy badawczej będącej częścią International Association on Water Pollution Research and Control (IAWPRC) nad ASM1. Podstawowym celem prac grupy naukowców było opracowanie możliwie najprostszego modelu pracy osadu czynnego przewidującego zmiany stężenia związków węgla i azotu. Cel ten został osiągnięty, jednak otrzymany model nie był doskonały. Ponieważ w latach 80-tych XX wieku w niewielu oczyszczalniach usuwano fosfor drogą biologiczną w ASM1 brakowało uwzględnienia redukcji związków fosforu [14]. Zespół, w którego pracę znaczący wkład mieli naukowcy z University of Cape Town (RPA) w perspektywie zagrożenia eutrofizacją i wprowadzanych regulacji prawnych dotyczących stężenia związków biogennych w ściekach oczyszczonych, dokonywali ciągłych modyfikacji ASM. Obecnie model ten wykorzystywany jest przez szereg programów służących do modelowania pracy oczyszczalni ścieków opartych o metodę osadu czynnego. Poniższy artykuł stanowi przegląd obecnie dostępnego oprogramowania.

Aktualność problematyki

Potrzeba optymalizacji pracy istniejących oczyszczalni ścieków pojawia się na kilku płaszczyznach. Potrzeba optymalizacji może wynikać ze względu na konieczność spełnienia obowiązujących norm jakości ścieków odprowadzanych do odbiorników, zawartych w obowiązującym obecnie rozporządzeniu Ministra Środowiska w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego [18]. Szczególnie problematyczne wydają się być normy dotyczące pierwiastków biogennych, zestawione w tabeli 1.

Tabela 2. Obowiązujące wytyczne dla ścieków oczyszczonych w aglomeracjach w zakresie substancji biogenych

Nazwa wskaźnika	RLM	Maksymalne stężenie, mg/l	Minimalny stopień redukcji, %
Azot ogólny	2 000-9 999	15	n/n
	10 000-14 999	15	70-80
	15 000-99 999	15	70-80
	> 100 000	10	70-80
Fosfor ogólny	2 000-9 999	2	n/n
	10 000-14 999	2	80
	15 000-99 999	2	80
	> 100 000	1	80

Źródło: 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) [18]

Drugą płaszczyzną, skłaniającą eksploatatorów do optymalizacji zarządzanych przez nich obiektów są oszczędności energii płynące z zastosowania technologii lub reżimu eksploatacji, który powodowałby mniejszy pobór energii elektrycznej. Oszczędności można poszukiwać poprzez wykorzystanie oprogramowania służącego do modelowania oczyszczalni ścieków np. poprzez zmniejszanie recyrkulacji wewnętrznej lub zewnętrznej, tak a by nie miała ona istotnego wpływu na jakość oczyszczonych ścieków a poprawiałaby bilans energetyczny obiektu. Nowoczesne oczyszczalnie z powodzeniem wykorzystują uzyskany w procesie oczyszczania osad, który po właściwym przetworzeniu może być wykorzystywany przyrodniczo lub na cele energetyczne.

Ponieważ w wielu publikacjach przedstawia się wpływ mineralnych form azotu i fosforu jako dominujący w kształtowaniu procesu eutrofizacji wód powierzchniowych należy dołożyć wszelkich, możliwych starań aby ukierunkować optymalizację oczyszczalni ścieków w kierunku minimalizacji zawartości bezpośrednio przyswajalnych form pierwiastków biogenych w ściekach oczyszczonych.

Innym powodem do optymalizacji w kierunku usuwania związków biogenych ze ścieków jest wyczerpywanie się naturalnych złóż fosforu. Należałoby poszukać alternatywnego źródła tego pierwiastka co w aspekcie pakietu Komisji Europejskiej dotyczącego gospodarki o obiegu zamkniętym (circular economy) [7] wydaje się być najlepszym rozwiązaniem.

Modele osadu czynnego

W trakcie prac różnych grup badawczych powstało wiele koncepcji modelu pracy osadu czynnego. Do grupy siedmiu najczęściej stosowanych modeli możemy zaliczyć: ASM1, ASM2, ASM2d, ASM3, ASM3P, ASM2d+TUDP i UCTPHO+. Istnieje wiele podziałów modeli ze względu na zakres uwzględnionych w nich pro-

cesów zachodzących w oczyszczalniach ścieków. Za najbardziej praktyczny ze względu na znaczący wpływ związków fosforu na rozwój eutrofizacji wód [11] uznaje się podział modeli na te, które uwzględniają lub nie uwzględniają usuwania fosforu na drodze biologicznej. Okazuje się, że z opracowanych przez naukowców z IAWPRC tylko ASM2 i ASM2d posiadały zaimplementowany moduł do wyznaczania ilości związków fosforu. Model ASM2d różni się od swojego poprzednika ASM2 uwzględnieniem zużywania przez bakterie PAO (Phosphate Accumulating Organisms) zmagazynowanych wewnątrz komórki substancji organicznych do procesu denitryfikacji oraz faktu, że PAO mogą wzrastać nie tylko w warunkach tlenowych ale również w anoksycznych co skutkowało zwiększeniem możliwości obliczeniowych usuwania ze ścieków związków azotu [22].

Dodatkowo każdy z siedmiu powyżej wymienionych modeli uwzględnia utlenianie związków węgla, nityfikację i denitryfikację. Ponieważ obecnie obowiązujące prawo w zakresie odprowadzania ścieków narzuca wysoki stopień usuwania związków fosforu w większości oczyszczalni poza biologicznym usuwaniem fosforu konieczne jest zastosowanie chemicznego strącania fosforanów. W tym celu w modelach ASM2, ASM2d, ASM2d+TUDT i UCTPHO+ uwzględniono możliwość dodawania koagulantów na różnych etapach procesu oczyszczania.

Programy bazujące na normatywach ATV

Ekspert Osadu Czynnego (EOC)

Można by zaryzykować stwierdzenie że EOC obok MS Excel jest najpopularniejszym programem w Polsce do projektowania i analizy pracy oczyszczalni ścieków komunalnych. Program służy do obliczeń jednostopniowych oczyszczalni ścieków komunalnych wykonanych w technologii osadu czynnego, całość obliczeń jest realizowana za pomocą norm DWA-ATV. Program składa się z serii kilkunastu okien, w których obliczenia są realizowane w trybie „krok po kroku”. Program posiada system prostej pomocy (która nie działa na nowszych wersjach Windows) dodatkowo podczas pracy w programie wyświetlane są podpowiedzi i najbardziej typowe rozwiązania. Program zwraca także uwagę na błędne wyniki lub przesadne wymiarowanie. Finalnie po przejściu wszystkich kroków projektowania program generuje raport z wynikami i ustawieniami. Wygląd jednego z okien programu prezentuje rysunek 1. EOC produkuje niemiecka firma Belebungs-Expert, dystrybucją w Polsce zajmują się wydawnictwo Seidel-Przywecki [6].

Strona 18

Zapotrzebowanie na tlen

Wartości zadane

Stężenie tlenu w komorze
napowietrzanej c_x Założono: mg/l

Wynik:

Obciążenie	Wymiaro- wanie	temperatura maksymalna	Przypadek szczególny	
Rozkł. zw. org. C (OVd,C)	0	0	0	kg/d
Nitryfikacja (OVd,N)	0	0	0	kg/d
Denitryfikacja (OVd,D)	0	0	0	kg/d
Razem (OVd)	0	0	0	kg/d
Zapotrz. maks. (OVh)	0.0	0.0	0.0	kg/h
Wym.ilość dopr.tlenu ($\alpha \cdot OCh$)	0.0	0.0	0.0	kg/h



Przerwij

Cofnij

Dalej

Rys. 1. Ekspert Osadu Czynnego - wygląd jednego z okien programu

Aqua Designer

Rozwinięciem programu Ekspert Osadu Czynnego jest program Aqua Designer, stworzony przez niemiecką firmę BitControl. Program bazuje na wzorach zaproponowanych w normie ATV, obliczenia również prowadzone są w trybie „krok po kroku”. Wybór kolejnych opcji zamyka dostęp do poprzednich, zgodnie z logiką przedstawioną w normie. Dodatkowo program generuje zwymiarowane rysunki tworzonych instalacji. Licencja programu jest komercyjna, wraz z programem dostarczone są pliki pomocy i manual. Wygląd jednego z okien programu zaprezentowany jest na rysunku 2.

Aqua Designer 8.0.9 - [A131 Secondary Settling Tank]

File Report Selection Sludge Treatment Extras Drawings Verify Options Infos ?

A131 Secondary Settling Tank

Basic Data

Combined Inflow (Qm)	161.06	m ³ /h
qSVmax (horizontally flowed through)	500	l/(m ² h)
Sludge Volume Index	125	ml/g
Return Sludge Ratio	1.00	
Thickening Time	2.0	h
Dry Solid(Return Sludge)/Dry Solid(Tank Bottom)	1.00	

Calculate

Max. MLSS of the Activated Sludge	5.04	kg/m ³
Maximum Surface Flow Rate (qSV max)	0.79	m/h
Minimum Surface	202.92	m ²

☒ Round Tank ☐ Rectangular Tank

Round Tank

Minimum Diameter	16.30	m
Diameter of Inflow building, minimum	2.68	m
Chosen Diameter	16.30	m
Diameter of Inflow building, chosen	2.68	m

Calculate

Surface without Central Building	208.67	m ²
Minimum total Height (2/3 FD)	5.13	m
Chosen total Height (2/3 FD)	5.20	m

Calculate

Volume (without Inflow Building)	1073.40	m ³
----------------------------------	---------	----------------

qSV calculated from Surface 500 l/(m²h)

☐ Partly vertical Flowed Chamber

Inflow Depth / Flow Distance	0.00
max qSV (Inflow Depth / Flow Distance)	0.00 l/(m ² h)

Control Picture

Height Zones:

Clear Water Zone	0.50	m
Dividing Zone	2.14	m
Storage Zone	0.90	m
Thickening Zone	1.59	m

Power input at influent building PE

Velocity in the inflow pipe vE	1.00	m/s
Diameter of the Inflow Pipe	337.53	mm
Activated sludge density	1001	kg/m ³
Ambient fluid density	1000	kg/m ³
Applied power PE	44.78	Nm/s

Rectangular Tank Chosen Length 1.00 m

Flocculation in the inlet chamber

Top level of thickening zone	3.61	m
Inflow Depth, chosen	3.61	m
Volume of the Central Building	20.38	m ³
dynamic viscosity η	0.001	Ns/m ²
G-Value (40 - 80 1/s)	41.11	1/s

Inlet opening

Height of the inlet gap	220	mm
Perimeter of the central construction	8.42	m
Surface encircling inflow opening	1.85	m ²
Inflow velocity u (5 - 7 cm/s)	4.83	cm/s
densimetric Froude number FD (ca. 1)	1.04	

Return Sludge Flow

Difference inlet to funnel tip	1.89	m
Return sludge flow rate at RS=1	161.06	m ³ /h
Flow rate under MB	0.28	cm/s

OK Cancel

Rys. 2. Aqua Designer - wygląd okna programu

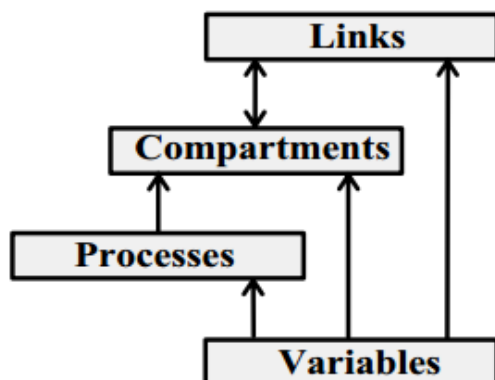
Źródło: BITControl GmbH - Home page, [<http://www.bitcontrol.info/en/aqua-designer-englischer-beitrag.html>][3]

Programy ze stałym interfejsem

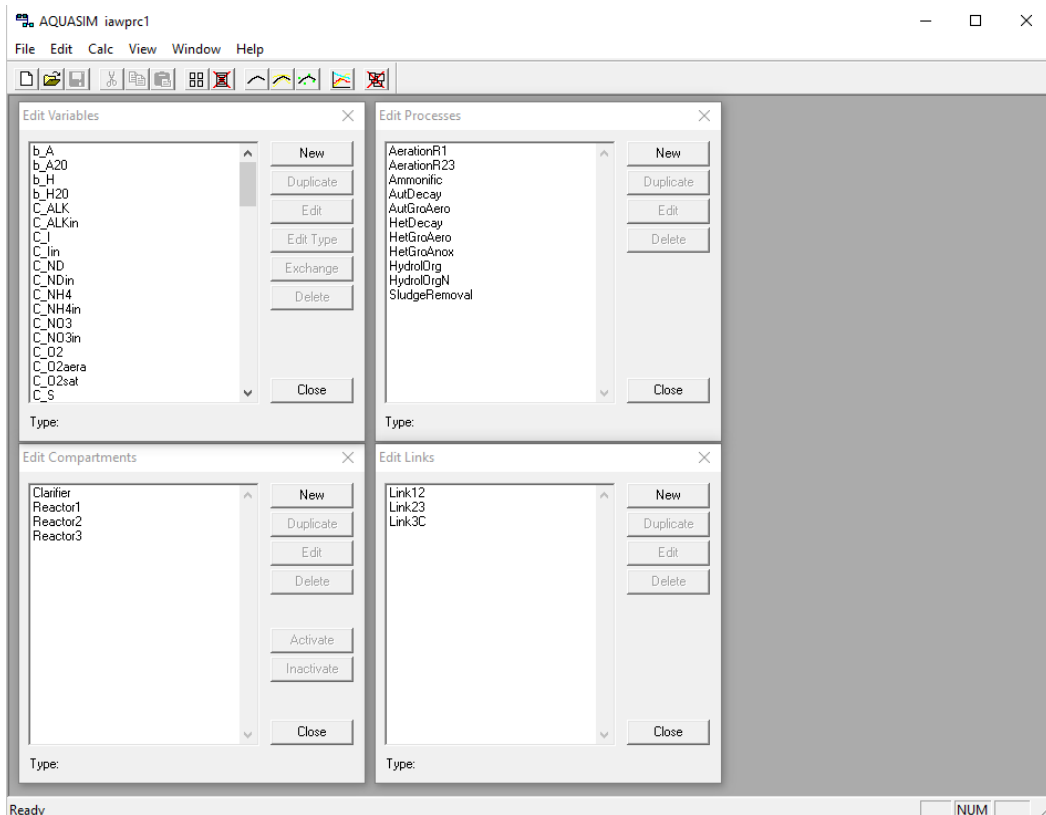
Aquasim

Aquasim został stworzony w szwajcarskim instytucie EAWAG na początku lat 90 XX wieku. Osobą odpowiedzialną za projekt jest Prof. Dr. Peter Reichert. Obecna wersja oprogramowania – 2.1g, jest rozpowszechniana jako freeware, dostępny jest też pełny kod oprogramowania, napisany w C++ [5]. Program wymaga do uruchomienia plików MFC71.DLL, msvc71.dll, msver71.dll i działa w trybie portable. Na stronie internetowej Instytutu dostępny jest zarówno program, manual, tutoriale oraz przykładowe pliki użytkownika.

Program z wyglądu jest nieco surowy lecz praca w nim przebiega intuicyjnie. Po otwarciu projektu ekran dzieli się na cztery części (rys. 4). W każdej z nich możemy edytować oddzielnie: zmienne, zachodzące procesy a także miejsca, w których te procesy zachodzą. Dodatkowo edytuje się połączenia pomiędzy wymienionymi elementami. Zmienne można definiować jako pojedyncze wartości lub jako serie danych. Dane można również podczytywać z plików tekstowych co znacznie ułatwia pracę. W przypadku procesów, definiuje się równania i warunki według jakich mają być prowadzone obliczenia. W polu obiektu można skonstruować elementy linii oczyszczalni ścieków. Do obiektu należy przyporządkować zmienne jakie będą w nim liczone, procesy, warunki początkowe oraz jakie parametry mają być obliczane. W oknie z połączeniami określa się sposób interakcji pomiędzy obiektami. Główne elementy składowe modelu oraz interakcje pomiędzy elementami zostały przedstawione na rysunku 3.



Rys. 3. Główne elementy modelu programu Aquasim



Rys. 4. Widok ekranu programu Aquasim

Gotowe wyniki symulacji można zapisać do pliku tekstowego lub graficznego (format PostScript) lub wyświetlić na ekranie. Dodatkowo w programie wbudowane są moduły analizy wrażliwości oraz estymacji zmiennych.

Zasadniczo Aquasim powstał jako narzędzie ułatwiające modelowanie systemów z osadem czynnym (mieszanych) oraz ze złożem zawieszonym (biofilmem). Można w nim przeprowadzać symulacje różnych typów reaktorów, symulacje związane z transportem w glebach, oraz modelowania ruchu zanieczyszczeń w jeziorach. Sam program jest jednak niesamowicie skalowalny i umożliwia stosowanie własnych równań oraz modeli.

Pomimo, że sam program jest łatwy w obsłudze, wczytywanie danych przebiega bez zarzutu a wyniki generują się w sposób automatyczny zarówno w formie graficznej jak i tekstowej, nie znajduje szerokiego zastosowania w modelowaniu pracy oczyszczalni ścieków. Co prawda, jest stosowany do celów badawczych i naukowych [10,17], jednak w praktyce inżynierskiej jest zbyt trudny w użytkowaniu. Większość danych i zmiennych stanu trzeba wprowadzać i edytować ręcznie, podobnie, jak wszystkie funkcje procesów, które wprowadza się samodzielnie.

W bardziej rozbudowanych układach technologicznych łączenie obiektów parametrem *links* jest bardzo utrudnione. Ponadto do stosowania programu wymagana jest głęboka wiedza na temat procesu oczyszczania ścieków i samych modeli.

ASIM

ASIM (Activated Sludge SIMulation Program) został stworzony w tym samym szwajcarskim instytucie EAWAG co program Aquasim. Najnowsza wersja programu ASIM 5 jest dostępna do pobrania na stronie instytutu [1] bez opłat w celach niekomercyjnych. Wersja komercyjna jest płatna.

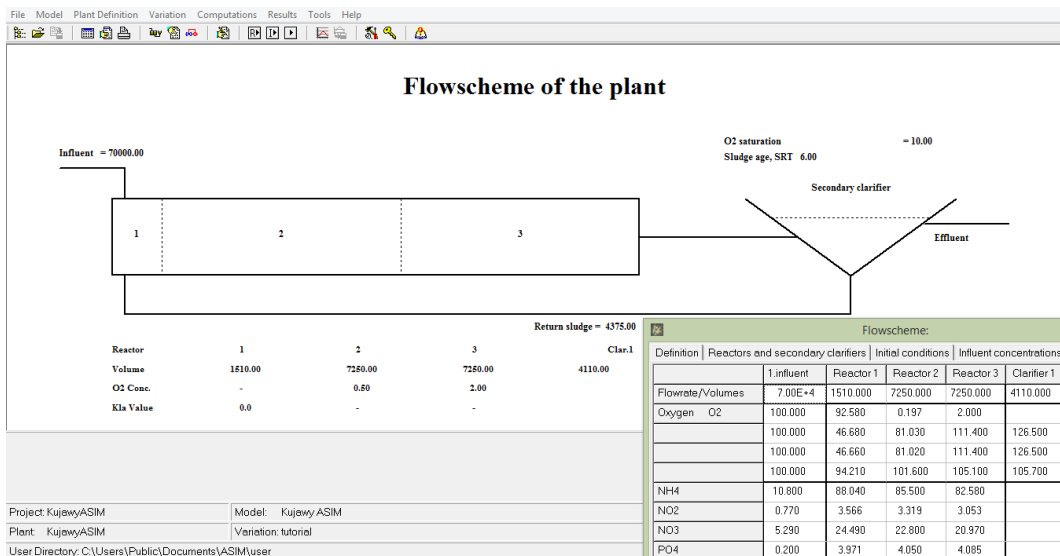
Program został opracowany pod nadzorem Prof. Willi Gujera z Instytutu Hydromechniki i Zarządzania Zasobami Wodnymi w ETH w Zurichu.

Obecna wersja programu bazuje na modelach osadu czynnego: ASM1, ASM2d i ASM3. Dodatkowo baza danych modelu ASM 2 i 3 została zmodyfikowana przez EAWAG/ETH tak, aby model biokinetyczny mógł być dowolnie definiowany i edytowany przez użytkownika.

Pozwala to na rozwój własnych modeli i wnosi dodatkową wartość w wymiarze dydaktycznym przy nauce zasad procesu modelowania krok po kroku. Bardzo przystępne jak i zaawansowane przykładowe modele są dołączone do programu.

ASIM pozwala na symulację najbardziej popularnych układów technologicznych stosowanych przy oczyszczaniu ścieków metodą osadu czynnego, uwzględniając do 10 schematów reaktora (strefa: beztlenowa, anoksyczna, tlenowa) oraz możliwość sterowania recyrkulacją osadu wewnętrzną jak i zewnętrzną. Dynamiczna symulacja zezwala na zmianę wartości w okresach dziennych lub sezonowych temperatury, stopnia napowietrzenia, stopnia usuwania osadu wtórnego itp.

Dużą zaletą ASIMa są niskie wymagania sprzętowe. Program działa na wszystkich systemach Microsoft Windows począwszy od wersji 95. Dyskusyjny pozostaje interfejs programu (rys. 5), który wydaje się być nieco archaiczny jednak jego niezmienność od momentu wprowadzenia pierwszej wersji jest sporym uławieniem.



Rys. 5. Widok podczas pracy w programie ASIM.

Korzystanie z programu ułatwia sprawnie działające forum użytkowników programu na oficjalnej stronie producenta oraz wykaz artykułów dotyczących jego zastosowania.

SASSPro

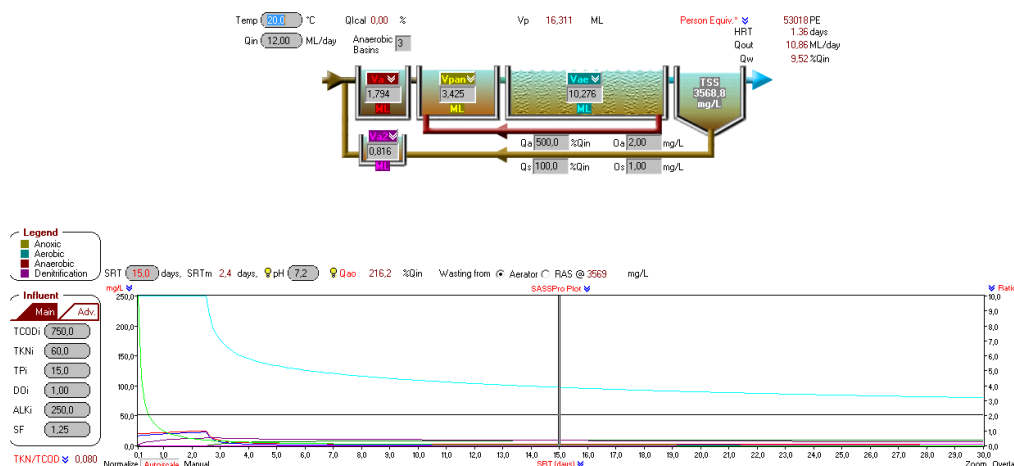
SASSPro jako jeden z nielicznych programów służących modelowaniu procesów oczyszczania ścieków nie powstał w wyniku pracy grupy inżynierów. Program stworzył pewien australijski profesor – ekspert w dziedzinie zarządzania pracą oczyszczalni ścieków. Swoją myśl na program przekazał do zaprzyjaźnionej firmy zajmującej się tworzeniem systemów ochrony środowiska, która to stworzyła SAS-SPro.

Pomimo stosunkowo niedużej popularności SASSPro to jeden z bardziej przyjaznych użytkownikom programów służących modelowaniu procesów oczyszczania ścieków. Obecna wersja SASSPro V2 dostępna jest jako demo na okres 21 dni, natomiast koszt pełnej wersji to ok 1000 USD. Według wymogów producenta program powinien pozwalać na pracę z wykorzystaniem wszystkich wersji systemu Windows począwszy od wersji 95 oraz na MacOS.

W program wbudowano zestaw szybkich ustawień, dzięki któremu w pięciu krokach budujemy pożądany układ technologiczny i badane parametry. Program wyposażono w moduł diagnostyczny, który upewnia użytkownika co do poprawności wprowadzonych parametrów. Model pozwala na optymalizację parametrów takich jak: objętość reaktorów, wielkość stref o różnych warunkach tlenowych

i weryfikację uzyskanych zawartości form związków biogenych z uwzględnieniem mineralnych postaci azotu i fosforu (łącznie 120 parametrów).

Program jest bardzo intuicyjny w obsłudze, widok ekranu podczas pracy w programie przedstawiono na rysunku 6.



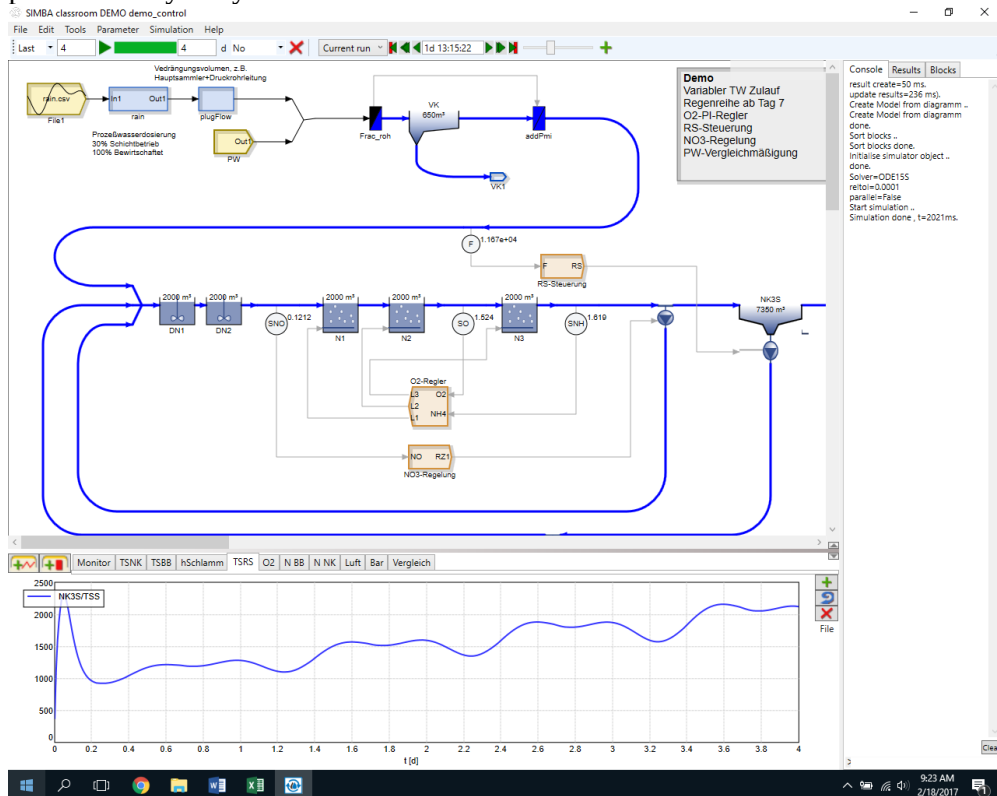
Rys. 6. Widok ekranu podczas pracy w SASSPro V2

Wersja demo jest zdecydowanie za bardzo uboga w stosunku do wersji pełnej, szczególnie jeśli chodzi o limit badanych parametrów. Na korzyść należy zaliczyć też dobrze opisane na oficjalnej stronie [19] najczęściej stosowane układy technologiczne do oczyszczania ścieków metodą osadu czynnego.

SIMBA

SIMBA jest programem który stanowi przejście pomiędzy programami ze stałą konstrukcją linii technologicznej a tym ze swobodną konstrukcją. SIMBA umożliwia samodzielne skonstruowanie linii oczyszczalni lecz ilość elementów i możliwości są zdecydowanie mniejsze niż w programach typu WEST czy Bio-Win. Sam program jest autorstwa kanadyjskiej firmy inCTRL. Początkowo SIMBA była nakładką na MatLABA do SimuLinka. Od wersji 2.0 program rozpowszechniany jest jako „stand alone”. Istnieje również wersja programu #Biogas do analiz związanych z gospodarką osadami i energetyką oczyszczalni oraz wersja #clasroom, bezpłatna o okrojonych możliwościach. Pomimo uniezależnienia od Matlaba, interfejs programu nadal przypomina wykonanie w SimuLinku, oprócz elementów typowych dla linii oczyszczalni takich jak reaktory czy osadniki są tu również elementy znane z Matlaba jak bloki sygnałów czy obliczeń matematycznych. Wersja

2.0 programu oferuje całość modeli ASM plus bardzo dużą elastyczność w konfiguracji i tworzeniu własnych modyfikacji modeli i wzorów. Wersja #classroom zawiera jeden model ASM3. Wygląd programu jest bardzo intuicyjny, aczkolwiek stworzenie linii technologicznej wymaga dodania kilku elementów logicznych których nie ma w rzeczywistych technologiach oczyszczalni. Import i eksport danych jest łatwy – program jest zintegrowany z Excelem. Wygląd przykładowego okna jest przedstawiony na rysunku 7.



Rys. 7. Wygląd programu SIMBA

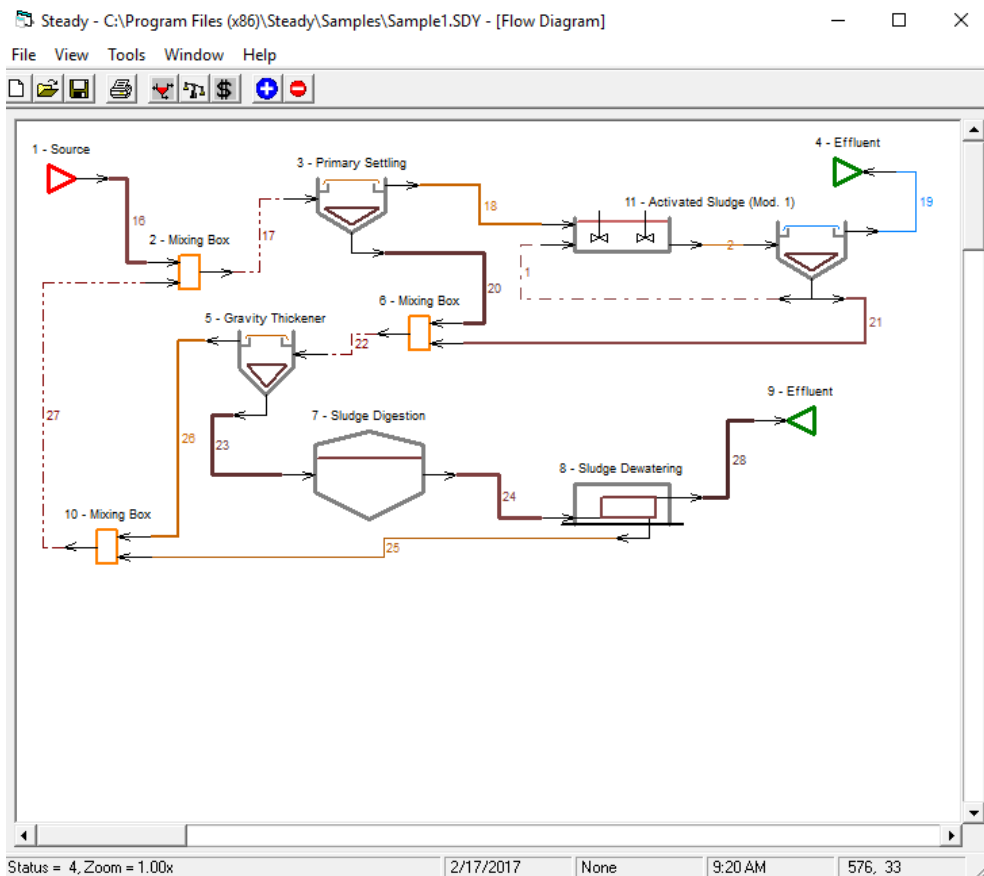
Programy z możliwością tworzenia układów (layout design)

W przeciwieństwie do poprzednio opisanych programy typu layout design umożliwiają tworzenie własnej linii technologicznej od podstaw z niewielkimi ograniczeniami. Obsługę programów realizuje się poprzez tworzenie tzw. diagramów przepływów (flow diagrams). Z gotowych elementów takich jak dopływy, osadniki, reaktory, urządzenia do gospodarki osadami a w bardziej zaawansowanym oprogramowaniu również MBR i SBR, w sposób wizualny tworzy się linię technologiczną zakładu. Zbudowaną linię łączy się za pomocą wirtualnych rur

i połączeń, niekiedy można dodawać również wirtualne sterowniki i sondy monitoringowe. Wizualny sposób pracy ułatwia proces konstrukcji modelu. Linia jest czytelniejsza, łatwiej także sterować pracą symulacji czy szukać błędów. Linię można budować samodzielnie korzystając z gotowego zestawu ikon/urządzeń lub (niekiedy) można zastosować kreator budowy oczyszczalni. Każdy z elementów logicznych ma parametry takie jego odpowiednik w rzeczywistości (przepływ, wysokość, objętość, rodzaj pracy, zanieczyszczenia). Zazwyczaj programy mają wbudowane modele z linii ASM, lub inne służące do symulacji pracy osadu czynnego. Dodatkowo mogą zawierać modele fermentacji i zagęszczania osadów, pracy osadników czy membran. Za hydraulikę odpowiada najczęściej prosty model przepływu.

STEADY

Pierwszy w zestawieniu program umożliwiający wizualną edycję linii technologicznej. STEADY powstał w 1999 na Uniwersytecie w Teksasie, jego autorami są Luis Aburto Garnica and Gerald E. Speitel Jr. Udostępniany jako freeware program oferuje jedynie symulację stanu ustalonego, natomiast nie można w nim wprowadzać serii danych. Uzyskane wyniki są przedstawione w sposób tabelaryczny (brak wykresów) i nie można ich eksportować do formatów typu txt lub csv. Do symulacji pracy osadu czynnego program korzysta z modeli ASM1, 2 i 3. Program nie był aktualizowany od momentu powstania. Praca w nim jest dosyć uciążliwa (wszystkie obiekty są ukryte pod menu kontekstowym). W porównaniu do nowoczesnych programów jego możliwości są znacznie mniejsze, dodatkowo działa bardzo niestabilnie. Wraz z instalatorem dostępny jest jeden plik oraz krótki manual w formie pliku htm. Wydaje się, że program należy traktować raczej jako ciekawostkę. Wygląd okna przedstawia rysunek 8.



Rys. 8. Wygląd okna programu STEADY

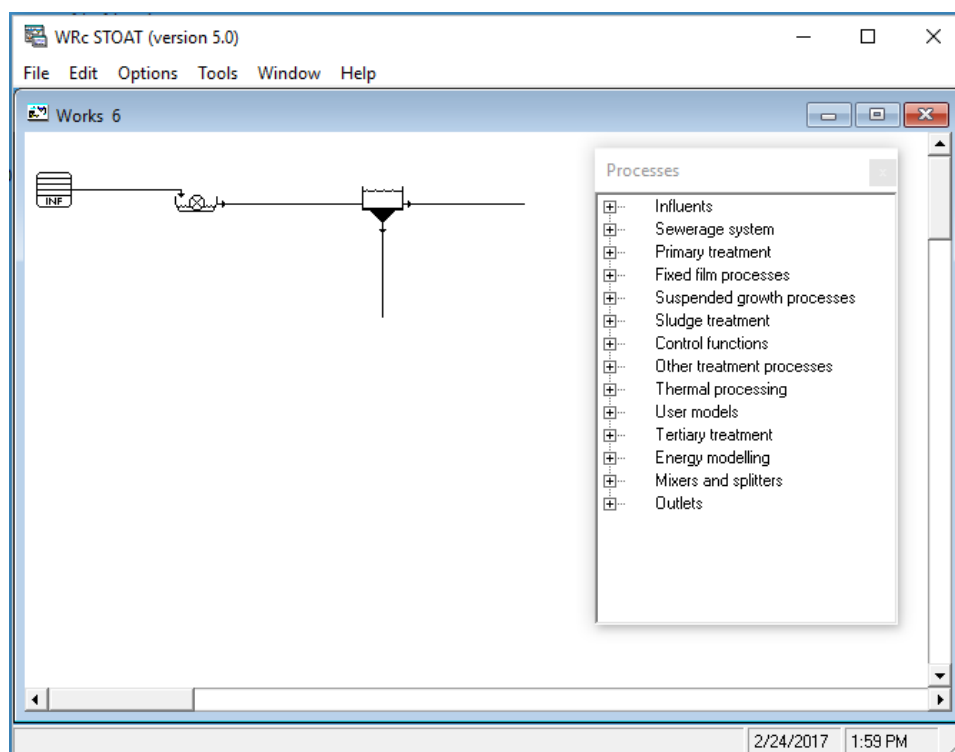
Źródło: Steady-State Wastewater Treatment Plant Modeling Program - Home page, [http://www.ce.utexas.edu/prof/speitel/steady/steady.htm] [20]

STOAT

Program STOAT powstał w WRc, jest to *think-tank* zajmujący się zagadnieniami wody i ścieków. Osobą odpowiedzialną za projekt jest Jeremy Dudley. Aktualnie dostępna jest wersja 5.0.551 z 2013 roku. Program rozpowszechniany jest na licencji freeware, konieczne jest jednak zalogowanie się na stronie producenta i wpisanie się w newsletter. Instalacja oprogramowania jest bezproblemowa, sam program w celu zapisywania plików korzysta z bazy danych Access i z plików mdb, co znacznie ułatwia późniejszy dostęp do nich. W archiwum z instalatorem znajdują się również: manuale i tutoriale a także zbiór artykułów powstałych w oparciu o program oraz pliki xls z przykładowymi danymi. Dodatkowo po zainstalowaniu program

gram daje dostęp do bazy danych z przykładowymi rozwiązaniami. Obliczenia prowadzone przez program bazują na modelach osadu czynnego ASM1, 2, 2d i 3 oraz ADM (Anaerobic digestion model). Dodatkowo program oferuje dosyć szerokie możliwości kalibracji modelu, analizy wrażliwości wyników, wprowadzenie optymalizacji oraz analizę ekonomiczną i energetyczną [21]. Co ciekawe STOAT nie posiada symulacji steady state a wyłącznie symulację dynamiczną [4].

STOAT oferuje również prosty model sieci kanalizacyjnej (SIMPOL), rozbudowane opcje obróbki osadów (fermentacja, mechaniczna, termiczna) a także możliwość kontroli pracy oczyszczalni na bieżąco za pomocą sterowników. Widok okna programu z przykładową linią technologiczną oraz bocznym menu z obiektami służącymi do budowy linii przedstawia rysunek 9.

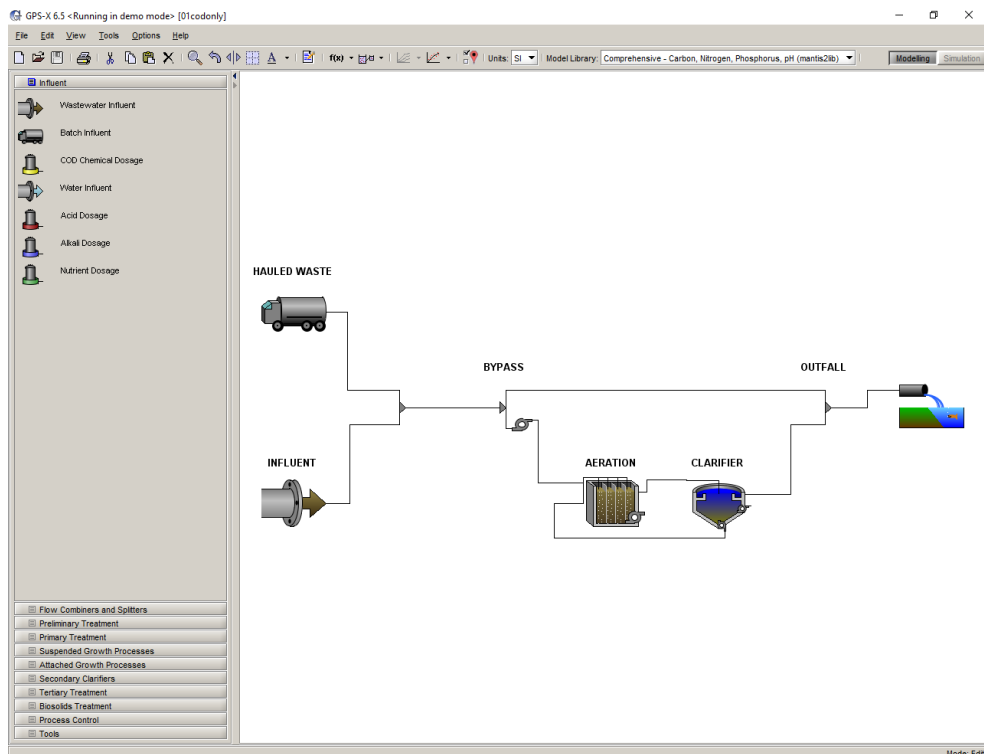


Rys. 9. Wygląd okna programu STOAT

STOAT jest szybki w działaniu ale jego wadą jest częsta utrata stabilności w nowszych systemach operacyjnych [8].

GPS-X

Program został stworzony przez kanadyjską firmę Hydromantis. Firma ta tworzy również oprogramowanie do modelowania oczyszczalni przemysłowych i zakładów uzdatniania wody, jednak GPS-X jest ich flagowym produktem. Aktualnie dostępna jest wersja 6.5. Program udostępniany jest na licencji komercyjnej jednak dostępna jest również wersja demo (która działa w trybie 72 godzinny). W instalatorze oprócz samego programu znajdują się pliki w formacie pdf z manuałem, tutorialami i opisem technicznym oraz liczne pliki z gotowymi przykładami. Widok okna programu przedstawia rysunek 10. Praca w programie przypomina tą z programów STEADY czy STOAT. Linia technologiczna oczyszczalni jest konstruowana w sposób wizualny z bazy pojedynczych elementów konstrukcyjnych, następnie przeprowadzone są połączenia elementów oraz przypisanie zmiennych. Wszystko odbywa się w dość intuicyjny sposób. Największą zaletą GPS-X jest mnogość zastosowanych modeli. Oprócz pełnego zestawu modeli ASM dostępny jest autorski model firmy MANTIS. Dodatkowo w programie można symulować działanie złożeń biologicznych, różnego typu reaktorów, filtrów. Dostępne są także opcje pozwalające na modelowanie gospodarki osadami, optymalizację, prace membran, sedymentację i flotację. Co istotne program zawiera rozbudowany system analizy scenariuszy co znacznie ułatwia symulację różnych wariantów technologicznych. Program posiada bardzo duże możliwości konfiguracyjne, z poziomu menu można dowolnie kontrolować parametry modeli. Oprócz analiz stanu ustalonego i dynamicznych program umożliwia analizę probabilistyczną opartą na metodzie Monte Carlo. Dodatkowo program posiada sekcję służącą wyłącznie do optymalizacji pracy oczyszczalni. Wszystkie zalety GPS-X powodują, że znajduje on często zastosowanie w badaniach naukowych [2,12,15].

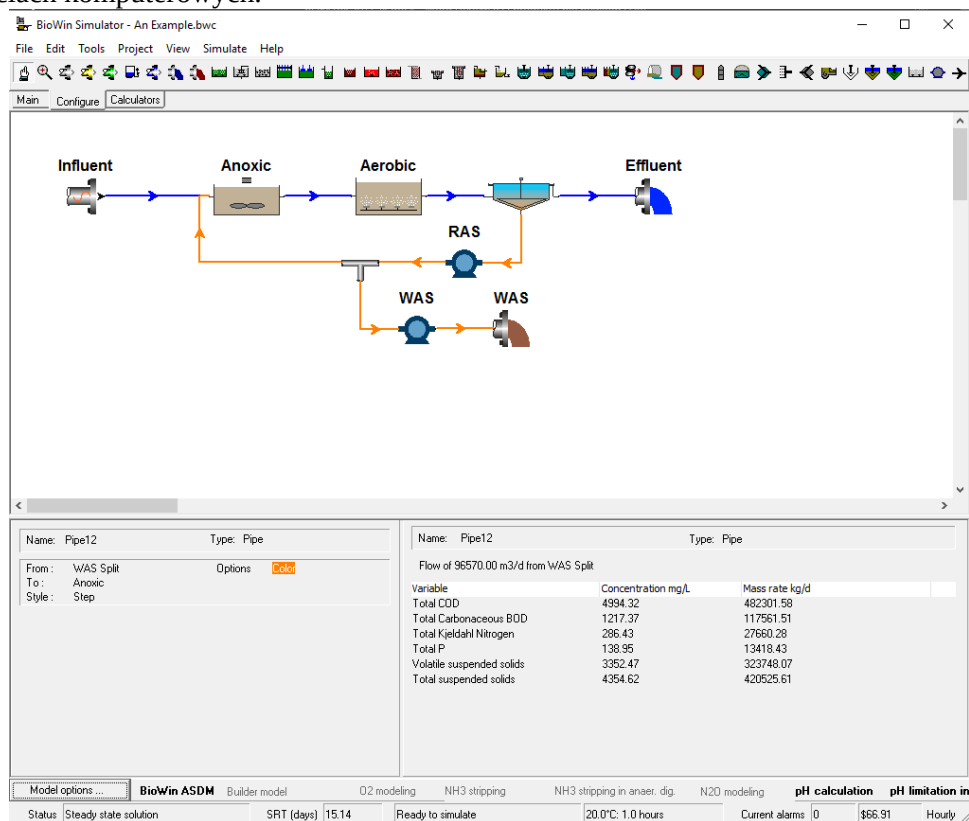


Rys. 10. Widok programu GPS-X

BioWin

Program jest produktem kanadyjskiej firmy EnviroSim. Oprócz niego firma tworzy również PetWin – program do modelowania pracy oczyszczalni ścieków z przemysłu petrochemicznego. Oraz program Controller służący do łączenia pracy programów oraz integracji z rzeczywistą linią technologiczną oczyszczalni. Program należy do grupy programów z możliwością stworzenia całej linii technologicznej oczyszczalni i modelowania większości procesów (whole plant). Aktualna wersja to 5.1 zastosowany w niej model to tzw. ASM hybrid, autorski model EnviroSim łączący w sobie cechy modeli z rodziny ASM. We wcześniejszych wersjach była możliwość wyboru modelu jednak w aktualnej wszystko zostało zintegrowane. Starsza wersja 2.0 posiadała polską wersję językową i wsparcie lokalnego dystrybutora. Migracja na nowsze wersje oprogramowania jest bardzo prosta i wymaga jedynie pobrania i zainstalowania update'u (bezpłatnego). Sam program jest udostępniany na licencji komercyjnej i z zamkniętym kodem. Oprócz możliwości edytowania parametrów modelu (stechiometrii, kinetyki, frakcjonowania itp.) program ma wbudowany kreator własnego modelu, co pozwala dowolnie zmieniać podstawowe

opcje ASM. Oprócz osadu czynnego możliwe jest modelowanie SBR, MBR oraz gospodarki osadami a także wykonywanie szeregu symulacji chemicznych. Program działa w trybie steady i dynamic. Do programu można wczytać serie danych (nie ma problemu nawet z dużymi ilościami danych) jednak działa na własnym formacie zapisu. Eksport grafik i danych jest również bezproblemowy (nie jest jednak automatyczny). BioWin działa stabilnie i umiarkowanie szybko, skomplikowane linie technologiczne lub dodatkowe czynności takie jak np. dawkowanie koagulantu mogą nastręczyć mu pewnych trudności obliczeniowych. Dodatkowo w wersji 5.0 możliwe jest liczenie kosztów pracy instalacji oraz zużywanej energii. Poważną wadą programu jest brak postprocesingu wyników symulacji oraz brak analizy scenariuszy. Po zainstalowaniu programu uzyskujemy dostęp do manuala, licznych tutoriali oraz plików przykładowych. Wygląd okna programu przedstawiony jest na rysunku 11. Zabezpieczeniem licencji programu jest hardwarowy klucz z technologią Sentinel, który może powodować problemy z konfiguracją w niektórych sieciach komputerowych.

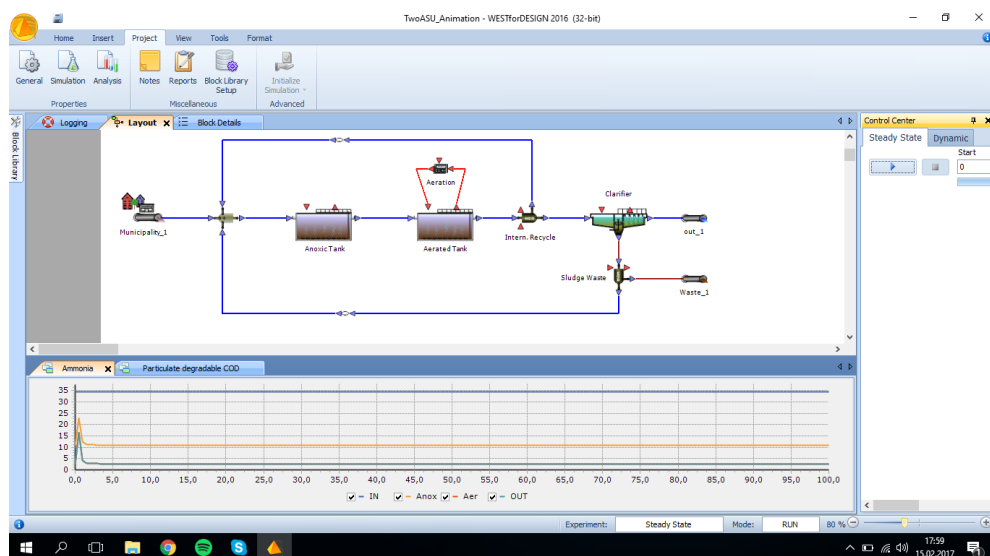


Rys. 11. Wygląd okna programu BioWin

Dzięki dobremu zaimplementowaniu modeli biologicznych i chemicznych BioWin znajduje zastosowanie w badaniach naukowych i laboratoryjnych a także w eksploatacji oczyszczalni ścieków [9,13,16,23].

WEST

WEST jest programem o długiej tradycji rozwojowej. Aktualnie licencję na program posiada firma DHI. Również ona jest odpowiedzialna za nowe wersje programu. WEST wyglądem przypomina BioWin lub GPS-X, podstawą jego obliczeń również są modele z serii ASM. Dodatkowo program ma zaimplementowane inne modele osadu czynnego, złóż, sedymentacji i filtracji, możliwa jest również symulacja procesów osadów, reaktorów IFAS, SBR i MBR. Dodatkowo dostępny jest model ADM, model do Anammox oraz modelowanie emisji gazów cieplarnianych. Program posiada bardzo bogate opcje ustawień, ma pełną możliwość frakcjonowania substancji (własną lub z kilkunastu presetów), pełną kontrolę parametrów modelu oraz rozbudowany system analizy scenariuszy. Dane można w łatwy sposób wczytywać do programu a postprocesing i eksport wyników jest bardzo wygodny. Z racji mnogości opcji interfejs programu jest skomplikowany, niekiedy wymagane jest stosowanie specyficznych rozwiązań jak np. wirtualne przerwanie pętli podczas łączenia elementów. Program dostępny jest na zasadach komercyjnych jednak dostępna jest także wersja demonstracyjna. Producent oferuje trzy wersje oprogramowania: OPERATORS – wersja najmniej rozbudowana, zasadniczo służy wyłącznie do uruchamiania wcześniej przygotowanych modeli. OPERATORS jest typowym oprogramowaniem eksploatacyjnym, nie ma w nim opcji budowania modelu ani nowej linii technologicznej jedynie analiza już istniejących układów. Wersja DESIGN umożliwia dodatkowo tworzenie własnych linii z istniejącej biblioteki. WEST OPTIMIZATION to najpełniejsza wersja oprogramowania dająca pełną swobodę w wyborze modeli, budowie linii technologicznej czy zmianie parametrów modelu. Dodatkowo dostępne są zaawansowane analizy statystyczne, niepewności i wrażliwości a także możliwa jest predykcja parametrów modelu. Dodatkowym wariantem oprogramowania jest WEST for AUTOMATION – API służące do łączenia oprogramowania WEST z systemami SCADA. Program działa stabilnie i szybko, ma także wsparcie dla obliczeń na komputerach z wieloma rdzeniami. Wygląd okna programu przedstawiony jest na rysunku 12.



Rys. 12. Wygląd okna programu WEST

Zestawienie

Oprócz przeglądu czysto technicznych funkcji programów wykonano zestawienie cech takich jak cena, wsparcie techniczne czy rodzaj licencji. Wyniki te są przedstawione w tabeli 2.

Tabela 3. Zestawienie cech analizowanych programów

Program	Producent	Koszt / licencja	De- mo	Wersja edukacyj- na	Polska wersja	Wsparcie techniczne
EOC	Belebung-Expert	550 PLN perpetual	Tak	Nie	Tak	email
Aqua Desi- gner	BITControl	3600 € perpetual	Tak	Tak	Nie	email
Aquasim	EAWAG	free	-	-	Nie	email
ASIM	EAWAG	free	-	-	Nie	email
Steady	The University of Texas	free	-	-	Nie	email
STOAT	WRc	free	-	-	Nie	email
SASSPro	Wedotanks	300 \$ annual / 1000 \$ perpetu- al	Tak	Tak	Nie	szkolenia, email
GPS-X	Hydromantis	3800 \$ annual	Tak	Tak	Nie	szkolenia, email
BioWin	EnviroSim	2500 \$ annual	Nie	Tak	Tak, do wersji 2.0	szkolenia, email, blog
WEST	DHI	13000 PLN perpetual	Tak	Tak	Tak	szkolenia, email, ser- wis
SIMBA	inCTRL	2500 \$ annual	Tak	Tak	Nie	szkolenia, email

Oprócz programów Aquasim, ASIM, Steady i STOAT pozostałe programy posiadają licencję komercyjną. Podane w tabeli koszty są jedynie orientacyjne, gdyż większość producentów stosuje różne zasady prowadzenia sprzedaży licencji produktów.

Wszystkie firmy oferują licencję bezterminową (perpetual), niektóre oferują także licencje roczne (annual) czy nawet tak jak w przypadku SASSPro wynajmowanie programu na określoną liczbę dni. Oprócz samego programu licencje oferują wsparcie techniczne, szkolenia (GPS-X) czy update (BioWin). Programy takie jak GPS-X, SIMBA i WEST są oferowane w kilku wersjach z możliwością dokupienia dodatkowych rozwiązań. Najwięcej opcji oferuje DHI, które sprzedaje program WEST

w czterech wersjach licencyjnych o różnym stopniu zaawansowania.

Oprócz EOC i programów freeware, wszyscy producenci oferują licencje zbiorowe ze zniżkami (zwykle i sieciowe, floating lub per user). Dostępne są także wersje demonstracyjne ograniczone albo liczbą dni (Aqua Designer, SASSPro, SIMBA) albo czasem użytkowania (GPS-X), natomiast WEST udostępnia jednorazową miesięczną wersję oprogramowania. Jedyńm programem nie posiadającym wersji demo jest BioWin.

Poza EOC, wszyscy producenci posiadają specjalne wersje edukacyjne programów, są to licencje typu classroom dla kilkunastu użytkowników (zazwyczaj 25 osób, licencja floating) w znacznie niższych cenach i z dodatkowymi pakietami przykładów i samouczków. Jedyńmi programami posiadającymi polską wersję językową są EOC i WEST. Spolszczona była też wersja BioWin 2.0, którą nadal można nabyć ale nie jest już wspierana pomocą firmy.

Bardzo istotnym aspektem przy zakupie oprogramowania jest pomoc techniczna. Wszystkie analizowane programy posiadają zapleczy typu: manuale, tutoriale i pliki przykładowe a z każdą firmą możliwy jest łatwy kontakt mailowy – wszyscy producenci faktycznie odpowiadają w przeciągu 24 godzin.

W GPS-X i BioWin z dużą częstotliwością są prowadzone webminaria, dodatkowo BioWin wzbogacony jest o regularnie aktualizowanego bloga. Możliwe jest też udział w szkoleniach ale wyłącznie za granicą. Jedyńą pomocą na polskim rynku charakteryzuje się program WEST firmy DHI. Ich opieka techniczna znajduje się w Polsce, lokalne biura organizują szkolenia i konferencje (realne) oraz webminaria. Kontakt z pomocą techniczną i specjalistami firmy jest żywy i bezproblemowy.

Podsumowanie

Poziom skomplikowania procesu jakim jest oczyszczanie ścieków wymusza stosowania nowoczesnych narzędzi zarówno w procesie projektowania jak i eksploatacji oczyszczalni ścieków. Opracowane normy czy też modele matematyczne w znacznym stopniu ułatwiają te procesy jednak ich stosowanie w codziennej praktyce nastręcza trudności. Odpowiedzią na ten problem jest specjalistyczne oprogramowanie komputerowe, które ułatwia proces projektowania i podejmowania decyzji podczas eksploatacji urządzeń oczyszczalni. Oprócz programów będących implementacją norm takich jak EOC i Aqua Designer istnieją programy stosujące modele matematyczne, głównie modele osadu czynnego z rodziny ASM. Wybór konkretnego oprogramowanie jest niezwykle trudny, gdyż na rynku istnieje wiele propozycji zarówno darmowych jak i komercyjnych. Należy przy tym pamiętać że programy bazujące na modelach potrzebują sporej liczby danych wejściowych a ich eksploatacja wymaga przeszkolonych użytkowników. Niezmiennym faktem jest to, że stosowanie odpowiednich programów znacznie ułatwia projektowanie oraz może spowodować widoczną poprawę eksploatacji oczyszczalni ścieków.

Literatura

- [1] Activated Sludge SIMulation Program - Home Page, [<http://www.asim.eawag.ch/>].
- [2] Bashide M.M., *Modeling of Käppala Waste Water Treatment Plant*, [<http://lup.lub.lu.se/luur/download?func=downloadFile&recordId=8046524&fileId=8046525>], Lund University, Water and Environmental Engineering Department of Chemical Engineering, Master Thesis 2015.
- [3] BITControl GmbH - Home page, [<http://www.bitcontrol.info/en/aqua-designer-englischer-beitrag.html>].
- [4] Copp J.B., *The COST Simulation Benchmark: Description and Simulator Manual*, [http://apps.ensic.inpl-nancy.fr/benchmarkWWTP/Pdf/Simulator_manual.pdf], European Cooperation in the field of Scientific and Technical Research.
- [5] EAWAG Aquatic research - Home page, [<http://www.eawag.ch/de/abteilung/siam/software/>]
- [6] Ekspert Osadu Czynnego, Seidel-Przywecki, [<http://seidel-przywecki.pl/ekspert-osadu-czynnego>]
- [7] European Commission - Press release, *Closing the loop: Commission adopts ambitious new Circular Economy Package to boost competitiveness, create jobs and generate sustainable growth*. [http://europa.eu/rapid/press-release_IP-15-6203_en.htm], Brussels, 2 December 2015
- [8] Forster C.F., *Advances in wastewater treatment and pollution control*, [<http://wastewater-modelling.webs.com/musings.htm>], *Advances in Water Engineering* 1985, s. 204-213.
- [9] Gellner W.J., *Use of Biowin for Process Troubleshooting / Design for a Unique Wastewater*, [http://www.ohiowea.org/docs/0901_1315_Use_of_Biowin_for_Process_Troubleshooting_Design.pdf], OWEA Plant Operations and Lab Analysis Workshop.
- [10] Jones N., Grace M., Clifford E., *Developing an AQUASIM biofilm model to simulate a novel batch biofilm passive aeration technology*, [http://www.iemss.org/sites/iemss2014/papers/iemss2014_submission_141.pdf], IEMSS 2014 Proceedings.
- [11] Kobayashi J.T., Thomaz S.M., Pelicice F.M., *Phosphorus As A Limiting Factor For Eichhornia crassipes Growth In The Upper Paraná River Floodplain* [<http://www.bioone.org/doi/abs/10.1672/07-89.1>], *Wetlands* 2008, 28(4), s. 905-913.
- [12] Korniluk M., Montusiewicz A., Piotrowicz A., Łagód G., *Simulation of wastewater treatment systems with membrane separation*,

- [http://tchie.uni.opole.pl/ecoproc08a/Korniluk_08a.pdf], Proceedings of ECOpole Vol. 2, No. 1, 2008, s. 41-45.
- [13] Liwarska-Bizukojc E., Biernacki R., Gendaszewska D., Ledakowicz S., *Improving the operational of the full scale wastewater treatment plant with use of a complex activated sludge model*. [http://epe.pwr.wroc.pl/2013/1-2013/Liwarska-Bizukojc_1-2013.pdf], Environment Protection Engineering, Vol. 39, No. 1., 2013, s. 183-195.
- [14] Liwarska-Bizukojc E., *Modelowanie procesów oczyszczania ścieków metodą osadu czynnego* Seidel-Przywecki 2014.
- [15] Nasr M.S., Moustafa M.A.E., Seif H.A.E., Kobrosy G.E.I., *Modeling and simulation of German BIOGEST/EL-AGAMY wastewater treatment plants – Egypt using GPS-X simulator*, [http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1110016812000117], Alexandria Engineering Journal, Vol 50, Issue 4, 2011, s. 351–357.
- [16] Nutt D., Kumarasingham S., *The Advantages of having a Biological Wastewater Treatment Model from a Water Company Perspective*, [https://www.waternz.org.nz/Folder?Action=View%20File&Folder_id=135&File=nutt_d.pdf].
- [17] Pálffy T.G., Langergraber G., *The verification of the Constructed Wetland Model No. 1 implementation in HYDRUS using column experiment data*, [https://www.pc-progress.com/Documents/wetland/Palfy_Langergraber_2014_EcolEng68_105-115.pdf], Ecological Engineering 68 (2014), s. 105–115.
- [18] 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)
- [19] SASSProV2 Wastewater Treatment Software Package - Home Page, [http://sassprov2.org/].
- [20] Steady-State Wastewater Treatment Plant Modeling Program - Home page, [http://www.ce.utexas.edu/prof/speitel/steady/steady.htm].
- [21] STOAT - Software for dynamic modelling of WWTP, [http://www.sieker.de/en/products-and-services/product/stoat-software-for-dynamic-modelling-of-wwtp-47.html].
- [22] Szetela R., Dymaczewski Z., *Modyfikacja obecnej postaci modelu osadu czynnego ASM2d*, [http://www.os.not.pl/docs/czasopismo/2002/Szetela_1-2002.pdf], Ochrona Środowiska 2002, 84, s. 3-8.
- [23] Yang W., *BioWin modeling of the startup of an anaerobic digester used in wastewater treatment plants*, [http://ourspace.uregina.ca/bitstream/handle/10294/5487/Yang_Wenwen_200

314109_MASC_EVSE_Spring2014.pdf], Master Thesis in Environment Systems Engineering, University of Regina, 2014.

mgr inż. Eliza Hawrylik¹⁾, mgr inż. Konrad Zaręba²⁾, dr hab. inż. Andrzej Butarewicz³⁾
Politechnika Białostocka, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska
Zakład Biologii Sanitarnej i Biotechnologii

¹⁾e.hawrylik@doktoranci.pb.edu.pl, ²⁾konradzareba5pl@gmail.com,

³⁾a.butarewicz@pb.edu.pl

WPŁYW ULTRADŹWIĘKÓW NA PRZEŻYWALNOŚĆ DROBNOUSTROJÓW OBECNYCH W OSADZIE ŚCIEKOWYM

The influence of ultrasounds on the survival of
microorganisms present in sewage sludge

Słowa kluczowe: dezintegracja, drobnoustroje, osad ściekowy, ultradźwięki

Keywords: desintegration, microorganisms, sewage sludge, ultrasounds

Streszczenie:

Celem niniejszej pracy było zbadanie wpływu ultradźwięków o niskiej częstotliwości na przeżywalność drobnoustrojów obecnych w mieszanym osadzie ściekowym. Organizmami modelowymi w przeprowadzonej ocenie były pałeczki *Escherichia coli* oraz ziarniaki *Enterococcus faecalis* eksponowane na działanie ultradźwięków o niskiej częstotliwości (20 oraz 40 kHz), w zmiennym czasie sonikacji. Badania dowiodły, iż ultradźwięki wykazują skuteczne działanie w odniesieniu do badanych grup drobnoustrojów. 10-minutowe oddziaływanie ultradźwięków o częstotliwości 20 kHz w przypadku pałeczek *Escherichia coli* oraz ultradźwięków o częstotliwości 40 kHz w odniesieniu do ziarniaków *Enterococcus faecalis* spowodowało niemal 100% spadek liczby bakterii. Otrzymane wyniki wskazują zatem na możliwość szerszego wykorzystania tej metody dezintegracji w komunalnych oczyszczalniach ścieków.

Charakterystyka osadów ściekowych

Osady ściekowe są nieodłącznym produktem powstającym w wyniku procesu oczyszczania ścieków. Do tej pory nie udało się opracować bezosadowych procesów oczyszczania ścieków, ani rozwiązań pozwalających na eliminację osadów ściekowych ze środowiska. Paradoksalnie, ilość osadów wzrasta wraz z rozwojem coraz efektywniejszych metod chemicznego i biologicznego oczyszczania ścieków. Osady ściekowe nie przekraczają 3% objętości ścieków, zawierają jednak ponad 50% zanieczyszczeń ścieków surowych [1].

Główną grupę osadów ściekowych stanowią osady surowe, które pochodzą z różnych procesów oczyszczania ścieków. W ich skład wchodzi osady wstępne oraz osady wtórne.

Osady wstępne powstają w osadnikach wstępnych na skutek opadania zawiesiny podczas przepływu ścieków surowych. Cechą charakterystyczną tych osadów jest wysokie uwodnienie na poziomie 95 - 98%, możliwość występowania drobnoustrojów chorobotwórczych, duża ilość materii organicznej w suchej masie osadu (nawet do 75%) oraz łatwość zagniwania [2,3].

Osady wtórne pochodzą z osadnika wtórnego, zwane są również osadami biologicznymi lub nadmiernymi. Powstają na skutek biologicznego rozkładu związków organicznych dopływających ze ściekami do komory osadu czynnego. Osad wtórny zawiera komórki różnych drobnoustrojów, które są obecne w przyrastającej masie osadu czynnego, a także zawiesiny ogólne pozostałe po wstępnej sedymentacji. W zależności od wieku osadu w procesie biologicznym powstaje od 0,2 do 0,8 kg suchej masy (s. m.) osadu na 1 kg usuniętego BZT₅ [4]. Cechą charakterystyczną tego rodzaju osadów jest wysokie uwodnienie rzędu 98 - 99,5% oraz udział materii organicznej znajdującej się w suchej masie osadu oscylujący w granicach 65 – 75%. Osad wtórny to osad trudno opadający i ciężki do odwodnienia [2,5].

Wskutek mieszania osadów wstępnych oraz wtórnych powstają osady mieszane. Do mieszania dochodzi przed wprowadzeniem osadów do komory stabilizacji [2].

Wyróżnić można także osady pochodzące z procesów oczyszczania chemicznego. Oczyszczanie chemiczne stosowane jest w przypadku ścieków, które wymagają wysokiego stopnia oczyszczania tj. głównie niskich stężeń końcowych fosforu i zawiesin ogólnych w odpływach z oczyszczalni oraz w przypadku oczyszczania wód osadowych. Proces technologiczny opiera się w tym przypadku na strącaniu lub koagulacji, zaś powstające w ten sposób osady sedymentują w osadnikach wstępnych [2]. Osady z procesów chemicznych wykorzystywane są zazwyczaj jako dodatek do osadu wstępnego, bądź do osadu wtórnego, jednak tylko wtedy gdy stosuje się wtórne lub symultaniczne strącanie chemiczne [6].

Właściwości sanitarne osadów ściekowych

Właściwości sanitarne osadów ściekowych rozpoznane są w mniejszym stopniu niż ich właściwości chemiczne. Badania pod kątem właściwości sanitarnych osadów zapoczątkowane zostały przez Państwowy Zakład Higieny i koncentrowały się głównie na skażeniu parazytologicznym [7].

Osady ściekowe bez wątpienia są środowiskiem sprzyjającym rozwojowi drobnoustrojów. Są miejscem bytowania mikroflory i mikrofauny, w skład której wchodzi: bakterie, grzyby, wirusy, pierwotniaki oraz robaki pasożytnicze. Najliczniej występującą grupą mikrobiologicznych zanieczyszczeń osadów ściekowych są bakterie, a do najczęściej oznaczanych należą: *Escherichia coli*, *Salmonella* sp., *Shigella* sp., *Pseudomonas aeruginosa*, *Bacillus anthracis*, *Clostridium perfringens*, *Vibrio cholerae* (w krajach tropikalnych), *Listeria monocytogenes*, *Proteus vulgaris*, *Streptococcus faecialis* [8]. Mikroorganizmy te mogą być groźne dla człowieka (patogenne), jak również mogą nie stanowić żadnego zagrożenia (saprofityczne) [7]. Najwyższą wagę przywiązuje się do występowania pałeczek *Salmonella*, które są podstawowym wskaźnikiem jakości osadów ściekowych. Brak tych pałeczek w osadach umożliwia ich wykorzystanie do nawożenia czy rekultywacji gruntów rolnych. Jak podaje Nowak [8] bakterie te odpowiedzialne są za 87% zachorowań o etiologii bakteryjnej. W tabeli 1. podano liczbę mikroorganizmów występującą w gramie wilgotnej masy nieprzetworzonych osadów ściekowych.

Tabela 1. Liczba mikroorganizmów w gramie wilgotnej masy nieprzetworzonych osadów ściekowych

Organizm	Rodzaj/Gatunek	Liczebność w 1 g wilgotnej masy osadu
Bakterie	<i>E. coli</i>	10^6
	<i>Salmonella</i>	$10^2 - 10^3$
Wirusy	Enterowirusy	$10^2 - 10^4$
Pierwotniaki	<i>Giardia</i>	$10^2 - 10^3$
Helminty	<i>Ascaris</i>	$10^2 - 10^3$
	<i>Toxocara</i>	$10 - 10^2$
	<i>Taenia</i>	5

Źródło: [9]

Właściwości sanitarne osadów ściekowych są zmienne i zależą od wielu czynników zewnętrznych tj. warunków sanitarnych, stanu zdrowia ludzi, ilości i rodzaju ścieków oraz stosowanych technologii ich oczyszczania.

Stopień zagrożenia powodowany przez osady powstające na różnych etapach oczyszczania ścieków jest zróżnicowany. Najbardziej niebezpieczne z sanitarnego punktu widzenia są skratki, które poddaje się procesowi higienizacji. Pomimo, iż powszechnie stosowane są metody przeróbki osadów ściekowych, to nie gwarantują one uzyskania produktu, który będzie bezpieczny pod względem sanitarnym [7,10].

W zakresie regulacji prawnych dotyczących jakości osadu ściekowego jedynym obowiązującym dokumentem jest Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 6 lutego 2015 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych (Dz. U. 2015, poz. 257) [11]. Kryteria stawiane przez rozporządzenie skupiają się głównie na właściwościach chemicznych i tylko w niewielkim stopniu uwzględniają właściwości sanitarne. Pod kątem sanitarnym rozporządzenie wymaga jedynie określania czy w osadzie ściekowym są obecne bakterie chorobotwórcze z rodzaju *Salmonella* oraz jaja pasożytów jelitowych należących do *Ascaris sp.*, *Trichuris sp.*, *Toxocara sp.*

Higienizacja osadów ściekowych

Jak podają Oleszkiewicz i Kalinowska [4] higienizacją osadów ściekowych nazywamy proces ograniczenia lub całkowitej likwidacji organizmów patogennych. Higienizacja osadów może zachodzić w różnym stopniu, w różnych procesach przerobu osadów lub w procesie wydzielonym.

Każdy proces przeróbki osadów ściekowych wpływa na zmniejszenie liczby drobnoustrojów. Stabilizacja osadów ściekowych mająca na celu zmniejszenie masy i objętości osadów, a także pozbawienie ich szkodliwego wpływu na środowisko może być prowadzona w warunkach tlenowych, jak i beztlenowych, przy czym wybór odpowiedniej metody zależy od ilości osadu, jego właściwości, a przede wszystkim od jego składu. Najczęściej stosuje się beztlenową stabilizację osadów z wykorzystaniem procesu fermentacji metanowej. Przy mniejszych ilościach osadów stosowane są procesy tlenowej stabilizacji chemicznej lub biologicznej [12,13]. W tabeli 2. podano wpływ wybranych procesów przeróbki osadów ściekowych na zmniejszenie liczby organizmów patogennych.

Tabela 2. Wpływ wybranych procesów przeróbki osadów ściekowych na zmniejszenie liczby organizmów patogennych (redukcja log*)

Proces	Bakterie	Wirusy	Pierwotniaki i nicienie
Stabilizacja beztlenowa	0,5 - 4,0	0,5 - 2,0	0,5
Stabilizacja tlenowa	0,5 - 4,0	0,5 - 2,0	0,5
Kompostowanie	2,0 - 4,0	0,5 - 4,0	2,0 - 4,0
Suszenie	0,5 - 4,0	0,5 - 4,0	0,5 - 4,0
Stabilizacja wapnem	0,5 - 4,0	4,0	0,5

* Zmniejszenie liczebności organizmów patogennych o jednostkę 1-log jest równoważne ze zmniejszeniem ich liczby o 90%

Źródło: [13]

Najpopularniejszą metodą higienizacji osadów jest wapnowanie. W procesie tym stosuje się wapno palone lub hydratyzowane zapewniające stabilizację che-

miczną. Oddziaływanie wapna ma na celu podwyższenie odczynu do wartości, przy których następuje inaktywacja enzymów i występują zmiany w budowie białek. Wadą wapnowania jest długi czas trwania, który jest niezbędny do przeprowadzenia skutecznej higienizacji [6,14].

Inną metodą dezynfekcji jest pasteryzacja, polegająca na podgrzaniu osadu zagęszczonego i utrzymaniu temperatury na równym poziomie przez określony czas. Minimalna temperatura zapewniająca skuteczność procesu to 70 °C, zaś wymagany czas jest równy 30 minut. Pasteryzacja może być przeprowadzana na różnych etapach stabilizacji osadu: przed fermentacją, między I a II stopniem fermentacji lub po tlenowej stabilizacji. Jeżeli pasteryzacja jest przeprowadzana przed fermentacją, to wówczas po procesie fermentacji w osadzie rozwija się mikroflora. Wykazuje ona właściwości antagonistyczne w stosunku do patogenów [6].

Jedną z alternatywnych metod higienizacji jest dezynfekcja radiacyjna. Higienizacja osadu uzyskiwana jest poprzez użycie wiązki wysokoenergetycznych elektronów, które uszkadzają strukturę DNA oraz błony cytoplazmatyczne komórek. Procesy rozmnażania mikroorganizmów występujących w osadzie zostają wówczas zahamowane. Skuteczność radiacji zależy od zastosowanych procesów dezynfekcji oraz rodzaju drobnoustrojów i środowiska w jakim się znajdują. Metoda ta jest dość droga pod względem kosztów inwestycyjnych i eksploatacyjnych, niemniej stosowana w krajach takich jak: Niemcy, USA, Kanada [14,15].

W ostatnich latach rośnie zainteresowanie ultradźwiękami o niskiej częstotliwości w zakresie 20 – 40 kHz. Prace badawcze prowadzone licznie w światowych ośrodkach naukowych skupiają się przede wszystkim na: kondycjonowaniu osadów ultradźwiękami, zwiększeniu dostępności frakcji rozpuszczalnej ChZT, czy wpływie procesu dezintegracji osadu na zwiększenie wytwarzania biogazu podczas fermentacji. Niewiele jest publikacji dotyczących zagadnień biologicznych, pomimo, iż ultradźwięki z powodzeniem niszczą mikroorganizmy (zwłaszcza bakterie nitkowate) [16].

W związku z powyższym przeprowadzono badania wpływu ultradźwięków o niskiej częstotliwości (20 i 40 kHz) na przeżywalność bakterii *Escherichia coli* oraz *Enterococcus faecalis* obecnych w osadzie ściekowym mieszanym.

Metodyka badań laboratoryjnych

Badanie wpływu ultradźwięków na przeżywalność drobnoustrojów obecnych w osadzie ściekowym przeprowadzono na przełomie stycznia i lutego 2016 roku w laboratorium Zakładu Biologii Sanitarnej i Biotechnologii Politechniki Białostockiej. Przedmiotem analiz był mieszaniny osad ściekowy pochodzący z Białostockiej Oczyszczalni Ścieków, będący mieszaniną osadu nadmiernego i osadu z osadnika wstępnego w proporcji 40:60.

W badaniach wykorzystano następujący sprzęt laboratoryjny:

- myjkę ultradźwiękową Polsonic o częstotliwości wytwarzanych ultradźwięków 40 kHz,
- atomizer ultradźwiękowy Sonic VCR – 130 o częstotliwości wytwarzanych ultradźwięków 20 kHz,
- system do otrzymywania wody ultraczystej Mili-Q,
- system do filtracji wraz z podajnikiem filtrów bakteriologicznych.

Badania przeprowadzono w oparciu o referencyjne gatunki bakterii ATTC pochodzące z kolekcji American Type Culture Collection o numerach:

- *E.coli* ATCC ® 11775TM,
- *Enterococcus faecalis* ATCC ® 19433TM,

Sporządzono w nich płynne bulionowe hodowle bakteryjne i pozostawiono do namnożenia w cieplarni na okres 48 godzin. Hodowle te posłużyły do przeprowadzenia dalszych etapów badań.

Wytypowane do badań gatunki to podstawowa mikroflora występująca w przewodzie pokarmowym ludzi i zwierząt. Pierwszy gatunek, *E.coli*, to Gram-ujemne pałeczki, a drugi gatunek, *E.faecalis*, to ziarniaki Gram-dodatnie. Oba wykorzystane w badaniach drobnoustroje są podstawowymi gatunkami wskaźnikowymi, powszechnie wykorzystywanymi w ocenie jakości wody i ścieków.

Głównym celem przeprowadzonych doświadczeń było określenie wpływu ultradźwięków o niskiej częstotliwości na przeżywalność drobnoustrojów obecnych w mieszanym osadzie ściekowym. Dlatego też w pierwszym etapie eksperymentu wykonano badania nad wpływem sonikacji o częstotliwości 40 kHz na ziarniaki Gram-dodatnie z gatunku *Enterococcus faecalis*, które ze względu na specyficzną budowę osłony komórkowej posiadają dużą tolerancję na czynniki środowiskowe.

W kolejnym kroku przygotowano osad mieszany. Do płynnej próbki osadu o objętości 5 dm³ dodano 25 cm³ hodowli bakteryjnej z gatunku *Enterococcus faecalis*. Objętość próbki wynikała z zastosowanego w badaniach urządzenia, które wytwarzało ultradźwięki. Próbkę dokładnie wymieszano, a następnie umieszczono w myjce ultradźwiękowej Polsonic o częstotliwości ultradźwięków 40 kHz. Przed przystąpieniem do sonikacji wykonano oznaczenie liczby bakterii w próbce odniesienia (nie poddanej działaniu ultradźwięków). W tym celu pobrano 1 cm³ osadu wraz z bakteriami i przygotowano seryjne rozcieńczenia w zakresie od 10⁻¹ do 10⁻⁶, przenosząc pobraną objętość do probówek zawierających 9 cm³ płynu fizjologicznego. Następnie badaną próbkę osadu poddano sonikacji. Po upływie 1, 2, 3, 5, 7, 10 minut pobrano po 1 cm³ mieszaniny, a następnie wykonano rozcieńczenia identyczne jak w przypadku próby odniesienia. W dalszym etapie badań wykonano filtrację 1 cm³ z każdego sporządzonego rozcieńczenia, po której filtry z zatrzymanymi na nich bakteriami z gatunku *E. faecalis* umieszczono na płytkach z podłożem wybiórczym Slanetz-Bartleya. W celu określenia liczby bakterii płytki wstawiono do cieplarki w temperaturze 37° C i inkubowano przez 48 godzin. Po inkubacji zli-

czono liczbę jednostek tworzących kolonie (jtk) wyrosłych na płytkach. Pod uwagę brano jedynie te płytki, na których wyrosło od 10 do 150 kolonii.

Działaniu ultradźwięków o częstotliwości 20 kHz poddano również osad mieszany, do którego wprowadzono namnożone pałeczki *E. coli*, mniej odporne na czynniki środowiskowe w porównaniu do *E. faecalis*. Doświadczenie wykonano w oparciu o atomizer Sonic VCR – 130. Do 49 cm³ osadu mieszanego dodano 1 cm³ jednodobowej hodowli *E. coli*. Po wymieszaniu próbek wykonano seryjne rozcieńczenia w zakresie od 10⁻¹ do 10⁻⁶, a następnie z każdego rozcieńczenia filtrowano po 1 cm³ przez filtr membranowy. Filtry wraz z zatrzymanymi na nich bakteriami ułożono na podłożu Mac Conkeya i poddano inkubacji przez 48 godzin. Zastosowane podłoże jest pożywką selektywną przeznaczoną do izolowania i różnicowania *Enterobacteriaceae* i innych pałeczek Gram-ujemnych. Pałeczki *Escherichia coli* na tym podłożu tworzą kolonie o charakterystycznym różowym zabarwieniu.

W obu przeprowadzonych doświadczeniach liczbę bakterii w próbce odniesienia, a także w próbkach poddanych sonikacji obliczono na podstawie wzoru:

$$N = \frac{A}{R} \quad (1)$$

gdzie:

N – liczba bakterii w 1 cm³,

A – liczba jtk wyrosłych na płycie,

R – rozcieńczenie próbki użyte do posiewu na danej płycie.

Wyniki badań i dyskusja

W badaniach wpływu ultradźwięków na przeżywalność bakterii w mieszanym osadzie ściekowym przeprowadzono dwie serie pomiarów, na podstawie których wyliczono wartości średnie jtk/cm³. Oznaczenie liczby bakterii przed przystąpieniem do sonikacji (0 minut) stanowiło próbę odniesienia.

W tabeli 3. podano zmiany liczby bakterii *Enterococcus faecalis* w mieszanym osadzie ściekowym poddanym działaniu ultradźwięków o częstotliwości 40 kHz, zaś na rysunku 1 przedstawiono zmiany procentowe liczby bakterii uzależnione od czasu sonikacji.

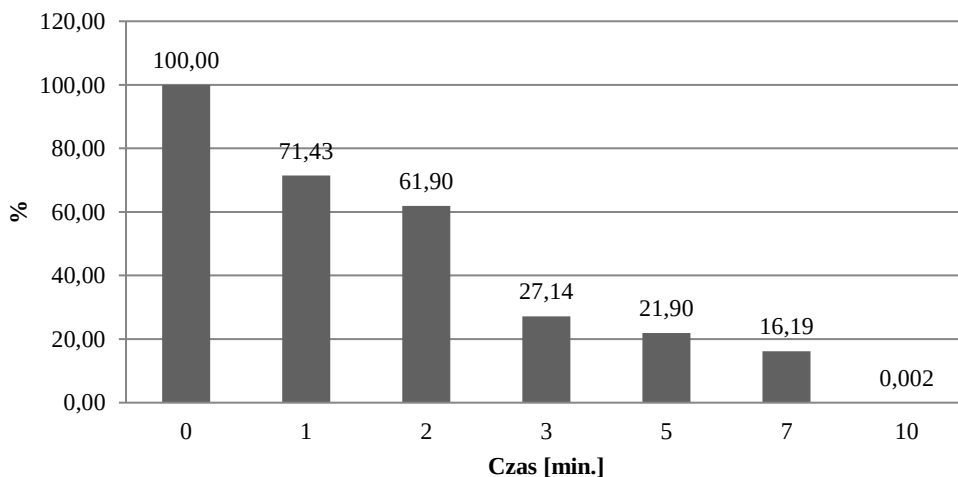
Na podstawie otrzymanych wyników badań stwierdzono wyraźne obniżenie liczby bakterii *Enterococcus faecalis* w osadzie ściekowym. Już po 1 minucie sonikacji ultradźwiękami o częstotliwości 40 kHz odnotowano spadek liczby bakterii o 28,57%, z jednoczesnym niewielkim wzrostem temperatury – średnio o 2°C. Wraz z upływem czasu liczba bakterii stopniowo malała. Największy spadek (34,76%) odnotowano pomiędzy 2 a 3 minutą działania ultradźwięków.

Tabela 3. Liczba bakterii *Enterococcus faecalis* w mieszanym osadzie ściekowym poddanym działaniu ultradźwięków o częstotliwości 40 kHz

Czas sonikacji [min]	I seria badawcza		II seria badawcza		Średnia
	<i>Enterococcus faecalis</i> [jtk/cm ³]	Temperatura [° C]	<i>Enterococcus faecalis</i> [jtk/cm ³]	Temperatura [° C]	<i>Enterococcus faecalis</i> [jtk/cm ³]
0	1,5*10 ⁵	16	2,8*10 ⁵	17	2,1*10 ⁵
1	1,1*10 ⁵	19	1,9*10 ⁵	18	1,5*10 ⁵
2	9,5*10 ⁴	20	1,6*10 ⁵	22	1,3 *10 ⁵
3	1,4*10 ⁴	21	1,0*10 ⁵	25	5,7*10 ⁴
5	1,2*10 ⁴	25	7,9*10 ⁴	26	4,6*10 ⁴
7	8,6*10 ³	27	6,0*10 ⁴	29	3,4*10 ⁴
10	4,4*10 ³	31	5,9*10 ³	32	5,2*10 ³

Źródło: Badania własne.

Zmiany procentowe liczby *Enterococcus faecalis* w osadzie mieszanym poddanym działaniu ultradźwięków o częstotliwości 40 kHz



Rys. 1. Zmiany procentowe liczby *Enterococcus faecalis* w osadzie mieszanym poddanym działaniu ultradźwięków o częstotliwości 40 kHz

Źródło: Opracowanie własne

W 10 minucie sonikacji liczba badanych bakterii wyniosła zaledwie 0,002% w porównaniu do próby odniesienia, co świadczy o blisko 100% procentowej skuteczności działania ultradźwięków o częstotliwości 40 kHz przy 10 - minutowym czasie sonikacji. Zakres temperatury w czasie wykonywania pomiarów był niski osiągając maksymalnie 32°C. W porównaniu do warunków początkowych tempera-

tura uległa podwojeniu. Z racji tego, iż ziarniaki *Enterococcus faecalis* należą do grupy bakterii mezofilnych, wnioskuje się, że osiągnięta w przeprowadzanym eksperymencie temperatura nie miała większego wpływu na proces niszczenia drobnoustrojów.

Podobne badania przeprowadzone zostały przez Butarewicza [16], który do niszczenia ziarniaków *Enterococcus faecalis* zastosował ultradźwięki o częstotliwości 20 kHz. Na podstawie przeprowadzonych badań autor stwierdził, iż obniżenie liczby bakterii *Enterococcus faecalis* w osadzie ściekowym jest trudne do osiągnięcia. Wynika to z dużej odporności bakterii należących do tego gatunku na ultradźwięki o niskiej częstotliwości. Ziarniaki *Enterococcus faecalis* należą do bakterii Gram dodatnich, a więc mają inną budowę osłony komórkowej. Do uzyskania wysokiego stopnia obniżenia liczby tych bakterii bliskiego 100% należało wydłużyć czas działania ultradźwięków do 15 minut. Spowodowało to znaczny wzrost temperatury sięgający 80 °C, która dodatkowo miała wpływ na dezintegrację tych ziarniaków. Uzyskanie tak wysokiej temperatury było możliwe przy zastosowaniu w badaniach małej objętości próbki (50 cm³) i atomizera ultradźwiękowego Sonic VCR – 130 [16].

Porównując zatem wyniki otrzymane podczas przedłożonych badań z wynikami Butarewicza [16] stwierdzono, iż sonikacja ultradźwiękami o częstotliwości 40 kHz daje lepsze efekty. Obniżenie liczby bakterii *Enterococcus faecalis* o niemal 100% następuje podczas procesu krótszego, trwającego 10 minut, przy jednoczesnym wzroście temperatury do poziomu ok. 32 °C.

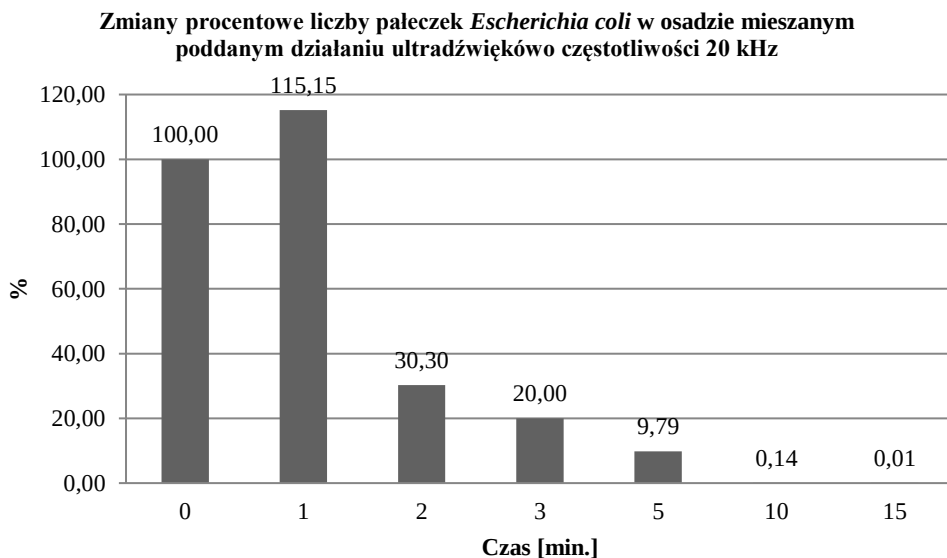
W przypadku pałeczek *Escherichia coli* przeprowadzono badania z wykorzystaniem ultradźwięków o częstotliwości 20 kHz. W tabeli 4. podano zmiany liczby pałeczek *Escherichia coli* w mieszanym osadzie ściekowym pod wpływem działania ultradźwięków, zaś na rysunku 2 przedstawiono zmiany procentowe liczby tych bakterii ze względu na czas sonikacji.

Tabela 4. Liczba pałeczek *Escherichia coli* w mieszanym osadzie ściekowym poddanym działaniu ultradźwięków o częstotliwości 20 kHz

Czas sonikacji [min]	I seria badawcza		II seria badawcza		Średnia
	<i>Escherichia coli</i> [jtk/cm ³]	Temperatura [° C]	<i>Escherichia coli</i> [jtk/cm ³]	Temperatura [° C]	
0	1,5*10 ⁷	21	1,8*10 ⁷	19	1,65*10 ⁷
1	1,9*10 ⁷	23	1,9*10 ⁷	21	1,9*10 ⁷
2	6,7*10 ⁶	32	5,0*10 ⁶	27	5,0*10 ⁶
3	3,7*10 ⁶	37	2,9*10 ⁶	32	3,3*10 ⁶
5	2,9*10 ⁶	46	3,3*10 ⁵	41	1,615*10 ⁶
10	6,2*10 ³	63	4,0*10 ⁴	57	2,31*10 ⁴
15	1,6*10 ³	79	2,1*10 ³	77	1,85*10 ³

Źródło: Badania własne.

Na podstawie otrzymanych wyników badań stwierdzono korzystny wpływ ultradźwięków na obniżenie liczby pałeczek *Escherichia coli* w mieszanym osadzie ściekowym. Po 1 minucie działania ultradźwięków o częstotliwości 20 kHz odnotowano wzrost liczby *E. coli* o 15,15%, przy jednoczesnym wzroście temperatury o 2 °C. Jednak wraz z upływem czasu sonikacji liczba tych bakterii znacząco zmalała. Pomiędzy 2 a 3 minutą działania ultradźwięków odnotowano bardzo duży spadek (blisko 85%) liczebności pałeczek *E. coli*, przy jednoczesnym wzroście temperatury w granicach 8 – 9°C. Już po 10 minucie sonikacji stwierdzono niemal 100% skuteczność działania ultradźwięków o częstotliwości 20 kHz, a 15 – minutowe ich działanie spowodowało spadek liczby tych pałeczek do zaledwie 0,1 % w porównaniu do próby odniesienia. Zakres temperatur odnotowany podczas 15 - minutowego procesu zmieniał się w przedziale od 19 do 79 °C. Tak znaczący wzrost temperatury miał dodatkowy wpływ na dezintegrację pałeczek *E. coli*.



Rys. 2. Zmiany procentowe liczby pałeczek *Escherichia coli* w osadzie mieszanym poddanym działaniu ultradźwięków o częstotliwości 20 kHz

Źródło: Opracowanie własne.

Badania przeprowadzone przez Butarewicza [16] potwierdziły wyniki otrzymane w prezentowanej pracy. Po 10 minutach działania ultradźwiękami o częstotliwości 20 kHz autor stwierdził zmniejszenie liczby pałeczek *Escherichia coli* aplikowanych do osadu ściekowego o 99,82% w stosunku do próby odniesienia.

Przedstawione wyniki świadczą zatem o skuteczności działania ultradźwięków o niskiej częstotliwości na niszczenie drobnoustrojów obecnych w uwodnionych osadach ściekowych.

Wnioski

1. Na podstawie przeprowadzonych badań wykazano skuteczne działanie ultradźwięków o niskiej częstotliwości w odniesieniu do badanych gatunków bakterii.
2. Wpływ ultradźwięków o częstotliwości 40 kHz spowodował niemal 100% spadek liczby bakterii *Enterococcus faecalis* w osadzie mieszanym po 10 minutach sonikacji.
3. Ultradźwięki o częstotliwości 20 kHz spowodowały blisko 100% spadek liczby pałeczek *Escherichia coli* w mieszanym osadzie ściekowym po 10 minutowym czasie oddziaływania.
4. Czas działania ultradźwięków niezbędny do znaczącego obniżenia liczby drobnoustrojów jest uzależniony od gatunku bakterii poddanych sonikacji i powinien być określony doświadczalnie. Minimalny czas działania ultradźwięków na pałeczki *E. coli* i ziarniaki *Enterococcus faecalis* określono na 5 minut, a maksymalny na 10 minut.
5. Ultradźwięki o niskiej częstotliwości powinny znaleźć szersze zastosowanie w komunalnych oczyszczalniach ścieków.

Literatura

- [1] Cema G., Czersta B., Grabińska-Sota E., Kalka J., Miksh K., Sikora J., Surmacz-Górska J., Żabczyński S.: *Biotechnologia Ścieków*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2012.
- [2] Fukas-Płonka Ł.: *Gospodarka osadami ściekowymi*, Polskie Zrzeszenia Inżynierów i Techników Sanitarnych, Poznań, 2011.
- [3] Klaczyński E.: *Oczyszczalnia ścieków – stabilizacja osadów. Cz. I*, Wodociągi - Kanalizacja, nr 7-8 (113-114)/2013, 2013, s. 40-42.
- [4] Oleszkiewicz J., Kalinowska E.: *Gospodarka osadami ściekowymi*, Wydawnictwo LEM, Kraków, 1998.
- [5] Klaczyński E.: *Oczyszczalnia ścieków – osadniki wtórne*, Wodociągi - Kanalizacja, nr 5 (111)/2013, 2013, s. 72-74.
- [6] Podedworska J., Umiejewska K.: *Technologia osadu ściekowego*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2008.
- [7] Butarewicz A., Boruszko D., Dąbrowski W., Magrel L.: *Osady ściekowe problem aktualny*, [w:] Bień J.: *XII konferencja Naukowo-Techniczna*, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa, 2001.
- [8] Nowak D., Wójcik - Szwedzińska M., Bień J.: *Charakterystyka osadów w aspekcie mikrobiologicznym*, [w:] Bień J.: *VII konferencja Naukowo-Techniczna*, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa, 1998.
- [9] Davis R.D., Carrington E.G., Gendebien A., Aitken M.N., Fenlon D., Svoboda I.: *A users' guide to research on application of organic waste to land*, Report SR 4624/3, 2013.
- [10] Boruszko D.: *Przeróbka i unieszkodliwianie osadów ściekowych*, Wydawnictwo dydaktyczne Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Białystok, 2001.
- [11] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 6 lutego 2015 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych (Dz. U. 2015, poz. 257).
- [12] Bobrowski M.: *Podstawy biologii sanitarnej*, Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, Białystok, 2002.
- [13] Butarewicz A.: *Organizmy patogenne w osadach ściekowych – ich wykrywanie i unieszkodliwianie*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Białostockiej, Białystok, 2013.
- [14] Filkiewicz M.: *Autotermiczna tlenowa stabilizacja – skuteczna metoda unieszkodliwiania osadów ściekowych*, [w:] Skoczko I., Piekutin J., Kłozka K. [red], *Inżynieria Środowiska Młodym Okiem, Tom 5, Ścieki i Osady Ściekowe*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Białostockiej, Białystok, 2014, s. 7–41.

-
- [15] Bazeli M.: *Higienizacja osadów ściekowych przy zastosowaniu wiązki wysokoenergetycznych elektronów*, Forum Eksploatatora, nr 25, 2005, s. 36-38.
 - [16] Butarewicz A.: *Zastosowanie ultradźwięków do dezintegracji mikroorganizmów w ściekach i osadach ściekowych*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Białostockiej. Białystok, 2016.

Praca zrealizowana została w ramach projektu statutowego S/WBiIŚ/3/2015.

inż. Natalia Zawrotna, mgr inż. Adriana Osińska, inż. Piotr Jachimowicz
Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, Wydział Nauk o Środowisku
Katedra Mikrobiologii Środowiskowej
zawrotna.natalia@gmail.com

CHARAKTERYSTYKA FORMACJI BIOFILMU I JEGO ZNACZENIE W INŻYNIERII ŚRODOWISKA I PRZEMYŚLE SPOŻYWCZYM

Characteristics of biofilm formation and its role in environmental engineering and food industry

Słowa kluczowe: biofilm, inżynieria środowiska, przemysł spożywczy

Keywords: biofilm, environmental engineering, food industry

Streszczenie:

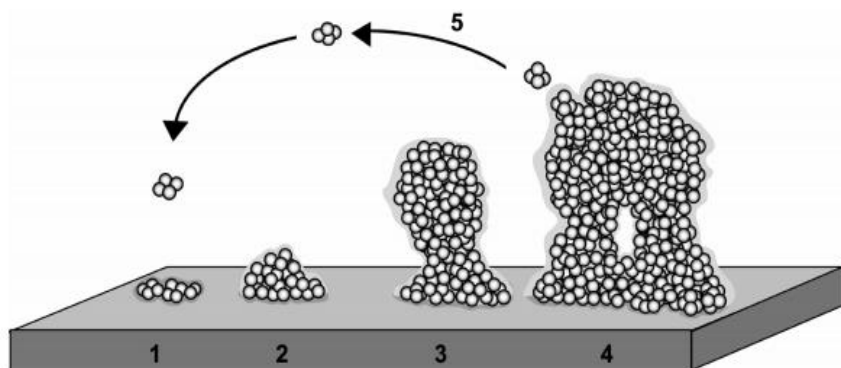
Biofilm to wielokomórkowa struktura, w której skład wchodzi bakterie oraz produkowane przez nie substancje organiczne i nieorganiczne. Taka forma powoduje, że jest on trudny w usuwaniu nawet przy użyciu wysoce specyficznych środków czystości i zastosowaniu nowoczesnych metod czyszczenia. Komórki mikroorganizmów w biofilmie połączone są ze sobą pozakomórkową substancją polimeryczną, której składniki pełnią ważną rolę w jego tworzeniu i funkcjonowaniu. Biofilm pełni funkcję ochronną dla drobnoustrojów go tworzących, ponieważ stanowi barierę dla degeneracyjnych czynników środowiskowych, np. detergentów czy antybiotyków. Ponadto między mikroorganizmami tworzącymi daną strukturę następuje komunikowanie się za pomocą tzw. autoinduktorów. Poniższa praca traktuje o do-

kładnym tworzeniu się i funkcjonowaniu biofilmu oraz o aspektach związanych z jego usuwaniem w przemyśle spożywczym.

BIOFILM – STRUKTURA I WŁAŚCIWOŚCI

Mikroorganizmy osadzone na powierzchni fazy stałej w obecności fazy wodnej namnażają się tworząc tzw. biofilm. Komórki bakterii początkowo przytwierdzają się do powierzchni fazy stałej, dzielą się i w końcowym etapie tworzą stałe połączenia z osobnikami innego gatunku [8]. Twór ten jest znacznie bardziej wytrzymały niż wolnożyjący przedstawiciele gatunku. Dzieje się tak dlatego, że komórki mikroorganizmów budujące biofilm cechują się odmiennymi właściwościami niż komórki wolnożyjące [18]. Struktura biofilmu jest odporna na działanie niekorzystnych czynników środowiskowych, np. antybiotyków, środki dezynfekujące, surfaktanty, detergentów, działań mechanicznych, dzięki czemu może on funkcjonować w warunkach w których pojedyncze mikroorganizmy nie byłyby w stanie przetrwać [16]. Wielu badaczy postrzega biofilm jako prymitywny organizm wielokomórkowy, ponieważ organizmy je tworzące komunikują się ze sobą za pomocą tzw. autoinduktorów, czyli najprościej mówiąc związków chemicznych [5]. Taki sposób komunikowania określany jest jako *quorum sensing*.

Powstawanie biofilmu jest procesem wielostopniowym (rys. 1.) [21]. Obecność związków chemicznych, np. zawartych w środkach myjących, nawet w niewielkich ilościach, może przyczynić się do przyciągania pojedynczych komórek mikroorganizmów [8]. Ważnym czynnikiem podczas wstępnego mocowania mikroorganizmów na powierzchni fazy stałej są wici u bakterii [45]. W miarę zmniejszania się odległości między bakterią a powierzchnią, odpychanie elektrostatyczne może tworzyć barierę energetyczną, którą komórka musi pokonać, aby na stałe wejść w interakcję z powierzchnią. Do tego momentu adhezja może być odwracalna w szczególności jeśli potencjał interakcji jest mniejszy niż energia cieplna bakterii [25]. Następnie bakterie zaczynają „zakotwiczać” się na powierzchni fazy stałej. Następuje intensywna produkcja zewnątrzkomórkowych związków polimerowych EPS (ang. Extra cellular polymeric substances). Substancje te powodują nieodwracalne przymocowanie bakterii do powierzchni fazy stałej oraz ułatwiają utrzymanie odpowiedniej struktury biofilmu [11], [32]. Związki EPS sprzyjają wychwytywaniu substancji odżywczych oraz zwiększają odporność tworów na działanie środków przeciwbakteryjnych. Kiedy populacja osiągnie odpowiednią liczbę, tzw. kworum, dochodzi do ekspresji genów, które w dalszej kolejności inicjują współdziałanie całej populacji [18], [35].



Rys. 3. Rozwój biofilmu przedstawiony jako proces pięciostopniowy: 1 – początkowe przyłączanie się komórek na powierzchni, 2 – produkcja zewnątrzkomórkowych związków polimerowych EPS (ang. extracellularpolymericsubstances), 3 – wczesna faza rozwoju struktury biofilmu, 4 – dojrzewanie struktury biofilmu, 5 – dyspersja bakterii

Źródło: [21]

Skład i struktura zewnątrzkomórkowej matrycy może się różnić w zależności od rodzaju tworzących ją mikroorganizmów oraz ich stanu fizjologicznego, dostępności składników odżywczych, a także panujących warunków fizycznych, w których tworzony jest biofilm [42]. Ważną rolę podczas tworzenia się zewnątrzkomórkowej matrycy biofilmu odgrywają egzopolisacharydy oraz białka powierzchniowe. Wśród egzopolisacharydów najbardziej popularne są celuloza oraz β -1,6-N-acetyloglukozamina [20].

Gdy struktura biofilmu rozwinię się w pełni i przekroczy odpowiednią grubość krytyczną, niektóre komórki odrywają się z peryferyjnych części struktury, tym samym przedostając się do ciekłego medium, który umożliwia dalsze rozprzestrzenianie się tworów [21], [6].

W głębszych warstwach biofilmu drobnoustroje mają mniejszy dostęp do składników odżywczych i tlenu. W tym położeniu komórki muszą dostosować się do warunków, aby przetrwać. Adaptacja mikroorganizmów do zróżnicowanych warunków środowiska powoduje zmianę w fizjologii tworzących go wielogatunkowych formacji, jednocześnie podnosząc wytrzymałość całego biofilmu na działanie niekorzystnych czynników. Bliski kontakt drobnoustrojów, tworzących biofilm, ułatwia dobrą komunikację i podejmowanie skoordynowanych działań, np. jednoczesne uwalnianie toksyn. Z punktu higieny i dezynfekcji wszelkiego rodzaju linii produkcyjnych, podnoszenie oporności biofilmu na działanie środków dezynfekujących jest zjawiskiem bardzo niekorzystnym. Tworzące się biofilmy mogą być źródłem patogenów, zagrażających personelowi obsługującemu daną linię oraz mogą powodować skażenie produktów, obniżając ich jakość i trwałość [19].

WYSTĘPOWANIE BIOFILMU

Powstawanie biofilmu w przemyśle spożywczym jest poważnym problemem. Jedną z najczęściej występujących bakterii w biofilmie jest *Listeria monocytogenes*, będąca źródłem chorób przenoszonych przez żywność. Powoduje około 28% wszystkich zgonów spowodowanych zatruciem pokarmowym [28]. Urządzenia w przemyśle spożywczym w większości wykonane są ze stali kwasoodpornej. Poszczególne jej rodzaje cechują się różną porowatością i zdolnością adsorpcji wody. Im bardziej chropowata powierzchnia stali kwasoodpornej, tym więcej wody jest w stanie zatrzymać, a tym samym stwarza lepsze warunki do rozwoju drobnoustrojów [29], [7]. Badania wykazały, że im mniejsza jest zawartość składników odżywczych w otoczeniu w którym powstaje biofilm, tym większa jest przeżywalność mikroorganizmów go tworzących [39].

Nawet najmniejszy stopień porowatości powierzchni wykonanej ze stali nierdzewnej może ułatwiać przytwierdzanie się mikroorganizmów do danego podłoża. Stosowanie zabiegów takich jak mechaniczne polerowanie, nie ogranicza występowania w produktach spożywczych mikroorganizmów chorobotwórczych [14], [44].

Biofilm wraz z zewnątrzkomórkową wydzieliną w postaci śluzu jest bardzo trudny do usunięcia. Właściwości biofilmu ograniczają skuteczność działania środków chemicznych podczas mycia, co stanowi istotny problem w zakładach przemysłowych. Biofilm najczęściej tworzy się w systemach chłodniczych, urządzeniach sanitarnych, materiałach budowlanych i wymiennikach ciepła - finalnie będąc przyczyną korozji oraz obniżania wydajności wymienników ciepła. Zjawisko to nazywane jest mikrobiologicznie wzbudzoną korozją [22] lub biokorozją [2]. Ma ono duże znaczenie ekonomiczne i środowiskowe, gdyż powoduje ogromne straty wśród instalacji zbudowanych z materiałów podlegających korozji. Zatem pozbywanie się biofilmu w przemyśle spożywczym jest koniecznością, która związana jest z wysokimi kosztami takich zabiegów [40].

USUWANIE BIOFILMU

Każdy zakład produkcyjny dąży do otrzymania produktów o jak najwyższej jakości. Jednym z najważniejszych czynników zapewniających bezpieczeństwo produktu jest właściwie przeprowadzony proces mycia i dezynfekcji urządzeń. Ponadto wszystkie przedsiębiorstwa dążą do optymalizacji wydajności swej produkcji przy jak najniższych kosztach. Optymalizacja ta obejmuje wybór i użycie odpowiednich środków myjących, procedur i programów mycia.

Celem mycia jest oderwanie zanieczyszczeń od mytej powierzchni, przeniesienie ich do medium nośnego oraz końcowe ich wypłukanie. Odległość drobnoustrojów od czyszczonej powierzchni wynosi 2-20 nm, natomiast cząsteczki zanieczysz-

czeń na powierzchni czyszczonej tworzą warstwę w odległości 20-50 nm. Wynika stąd, że cząsteczki zanieczyszczeń zakrywają mikroorganizmy, których namnażanie może prowadzić do rozwoju biofilmu [3]. Dopiero po usunięciu zanieczyszczeń środki myjące i dezynfekujące mogą dotrzeć do warstwy drobnoustrojów.

W przemyśle spożywczym rozróżnia się systemy mycia COP (ang. Cleaning Of Place) i CIP (ang. Cleaning In Place). Mycie w systemie COP wymaga rozmontowania instalacji w celu umycia jej poszczególnych części. Przy dzisiejszym rozwoju technologii większość procesów mycia jest prowadzona w obiegu zamkniętym (CIP) bez konieczności demontażu urządzeń, zbiorników, rurociągów czy całych linii technologicznych, oszczędzając czas a zatem i pieniądze, co przekłada się na ekonomię firmy. Taki układ zapewnia wysokie standardy higieny produkcji [33]. Zakłady przemysłu spożywczego najczęściej stosują takie metody jak: mechaniczne usuwanie zanieczyszczeń, metody fizyczne oraz środki dezynfekcyjne (Tab.1.) [19].

Tabela 4. Najczęściej stosowane zabiegi sanizacyjne urządzeń chłodniczych i technologicznych - opracowanie własne na podstawie [3]

Mechaniczne usuwanie	Metody fizyczne	Środki dezynfekujące
szczotkowanie skrobanie	dezynfekcja termiczna promieniowanie ultrafioletowe	pochodne chloru kwas nadoctowy nadtlenek wodoru czwartorzędowe sole amonowe alkohole

Mycie ręczne, do którego zalicza się szczotkowanie i skrobanie, jest procesem bardzo czasochłonnym oraz nieekonomicznym ze względu na wysokie zużycie wody oraz środków myjących. Obecnie stosuje się je tylko do mycia pojedynczych elementów maszyn, których nie można wyczyścić żadną inną metodą [10].

Na rynku dostępna jest szeroka gama przenośnego sprzętu w postaci szczotek, ścierek, agregatów do mycia silnym strumieniem cieczy i specjalnych środków chemicznych.

W trosce o bezpieczeństwo i wysoką jakość produktów spożywczych używane detergenty, środki odfekające lub inne substancje chemiczne muszą być odpowiednio oznakowane i przechowywane w suchym, dobrze wentylowanym miejscu, które jest oddzielone od obszarów produkcji, aby zapobiec skażeniom żywności.

Metody fizyczne mogą być nie wystarczające przy usuwaniu biofilmu [18]. Przykładowo na podstawie badań przeprowadzonych przez Diakuna i Mierzejewską[9] stwierdzono, iż mycie gorącą wodą utrudnia usuwanie osadów powstałych po gorącym mleku. Po zakończonym procesie mycia na powierzchniach szklanych oraz wykonanych ze stali nierdzewnej wykryto przy użyciu reakcji biuretowej obecność białek (pozostałości po mleku). Powodem była zbyt wysoka temperatura podczas procesu mycia (70°C). Nastąpiła wtedy denaturacja białek oraz przywierania

nie resztek osadu do gorącej powierzchni. Przy zastosowaniu temperatury niższej (35°C) osad uległ nawodnieniu, co znacznie ułatwiło jego mechaniczne usunięcie [9].

W celach dezynfekcyjnych często stosuje się również promieniowanie ultrafioletowe, przy czym wyróżnia się trzy rodzaje promieniowania w zależności od długości fal [15]:

UVC – promieniowanie dalekie, zakres od 100 do 280 nm,

UVB – promieniowanie średnie, zakres od 280 do 315 nm,

UVA – promieniowanie bliskie, zakres od 315 do 400 nm.

Najczęściej stosowanym promieniowaniem podczas dezynfekcji w zakładach przemysłu spożywczego jest promieniowanie UVC o długości fali 254 nm. Ze względu na bardzo małą głębokość penetracji w ośrodkach nieprzejrzystych oraz silne absorbowanie przez cząsteczki kurzu i warstewki wilgoci jest ono wykorzystywane do niszczenia komórek drobnoustrojów znajdujących się w warstwach powierzchniowych. Wykazano również, że wraz ze wzrostem odległości od źródła promieniowania zmienia się efekt działania promieni UV [15], [34], [43].

Najczęściej stosowanymi metodami usuwania biofilmu są metody chemiczne, w których używa się środków chemicznych. Związki takie powinny cechować się: małym ciężarem właściwym, dużą rozpuszczalnością w wodzie, zdolnością do inaktywacji pasożytów, grzybów, bakterii, endospor oraz wirusów [18]. Środki na bazie chloru posiadają silne właściwości utleniające. Najczęściej stosowanym środkiem jest wodny roztwór podchlorynu sodu (NaOCl). Zawartość czynnego chloru waha się w granicach 9-12%. Przy dezynfekcji urządzeń wykonanych ze stali kwasoodpornej zaleca się użycie roztworu o stężeniu 150-250 mg/l, przez około 15 minut. Podane stężenie wykazuje silne właściwości bakteriobójcze w stosunku do bakterii Gram-dodatnich i Gram-ujemnych. Wadą preparatów należących do pochodnych chloru jest silne działanie toksyczne, drażniące oraz korozyjne [19], [34].

W porównaniu do związków na bazie chloru środki nadtlenowe, np. kwas nadoctowy oraz nadtlenek wodoru nie powodują właściwości korozyjnych. Związki te niszczą nie tylko formy wegetatywne, ale przede wszystkim przetrwalnikujące. Działają zarówno na bakterie, wirusy i grzyby mikroskopijne. Kwas nadoctowy po uwolnieniu aktywnego tlenu niszczy zarówno białka, tłuszcze jak i kwasy nukleinowe. Ich zaletą jest również możliwość działania w niskich temperaturach oraz wysoka biodegradowalność [19], [31].

Czwartorzędowe sole amoniowe (CSA) są to sole amoniowe posiadające część lub wszystkie atomy wodoru w rodniku $[\text{NH}_4]^+$, które są zastąpione przez grupy alkilowe lub akrylowe o długich łańcuchach węglowych od C_8 do C_{18} . CSA, najczęściej o charakterze kationowym, mają szerokie zastosowanie w przemyśle, jako środki dezynfekcyjne oraz antykorozyjne. CSA są odporne na działanie wysokich temperatur, są bezbarwne i bezwonne, a ich wodne roztwory nie wykazują toksyczności. Dodatkowo wykazują one także duże właściwości bakteriobójcze w stosunku

do bakterii Gram-dodatnich. Jednakże intensywne wykorzystanie CSA, jako preparatu w procesie dezynfekcji w przetwórstwie spożywczym spowodował rozwój oporności drobnoustrojów na te związki. Ponadto powodują one zbyt intensywne tworzenie się piany, która podczas procesu mycia i dezynfekcji jest zjawiskiem niepożądanym [19], [30].

Alkohole należą do środków, które charakteryzują się szybkim działaniem oraz wysoką skutecznością. Do najpopularniejszych alkoholi używanych w przemyśle spożywczym należą alkohol etylowy i izopropylowy. Inaktywują one prątki, wirusy, grzyby, ale nie niszczą przetrwalników. W antyseptyce powierzchni stosowane są same lub z dodatkiem innych związków, np. niejonowych związków powierzchniowo czynnych. Działanie alkoholi polega głównie na uszkodzeniu błony komórkowej, a następnie denaturacji białek, co w konsekwencji doprowadza do lizy komórki. Zastosowanie 70% roztworu etanolu daje skuteczny efekt w przypadku pozbycia się jednego z najbardziej chorobotwórczych gatunków wśród gronkowców *Staphylococcus aureus* [19], [12].

Najnowocześniejszą metodą pozbywania się bakterii w przemyśle spożywczym jest stosowanie technologii polegającej na wykorzystaniu prądu elektrycznego. Pod wpływem działania prądu elektrycznego, struktura biofilmu przyciąga molekuły wody. Wokół pojedynczej komórki tworzy się otoczka zbudowana z czystych molekuł wody. Woda ta na zasadzie sił osmotycznych dostaje się do wnętrza komórki, gdzie następnie powoduje jej lizę. Elementy biofilmu wraz z wodą są następnie odfiltrowywane [13].

Ważnym aspektem usuwania biofilmu jest również uzdatnianie i dezynfekcja wody w układach chłodzenia. Ma to na celu przede wszystkim zabezpieczenie wewnętrznych powierzchni instalacji przed rozwojem i kolonizacją przez mikroorganizmy. Woda może zawierać substancje pokarmowe, organiczne i nieorganiczne, które wspomagają wzrost mikrokolonii. Niezbędne jest zatem stosowanie wody o odpowiedniej jakości oraz ciągły monitoring jej parametrów fizykochemicznych i mikrobiologicznych [19]. Najczęściej w przemyśle stosuje się wysokoefektywne procesy uzdatniania wody takie jak mikrofiltracja i ultrafiltracja. Wymienione metody należą do procesów membranowych, gdzie głównym elementem roboczym są membrany. Do najpopularniejszych należą membrany płaskie, ceramiczne oraz kapilarne. Najczęściej spotykanym zagrożeniem występującym w procesach membranowych jest zanieczyszczenie, tzw. foulingu, polegające na gromadzeniu się zbędnych substancji na powierzchniach ciał stałych. Osad może zawierać zanieczyszczenia pochodzące z organizmów żywych (biofouling) lub złożone z nieożywionej substancji (organicznej lub nieorganicznej), które zakłócają prowadzenie procesów membranowych [17].

Uniwersalnym rozwiązaniem jest montowanie specjalnych filtrów usuwających wytrącone z wody osady mineralne i biologiczne. Stosowane są również powłoki antykondensacyjne, którymi pokrywane są miejsca narażone na kondensację

wilgoci sprzyjającą rozwojowi biofilmu. Powłoki te pochłaniają określoną ilość wody, umożliwiając jej szybkie odparowanie oraz zawierają inhibitory rozwoju drobnoustrojów [19].

Komórki mikroorganizmów tworzących biofilm potrafią bronić się przed środkami do dezynfekcji, gdyż w ich strukturach powierzchniowych występują systemy ewakuacyjne, które pełnią funkcję transportowe. Kiedy środek dezynfekcyjny dostanie się do wnętrza komórki, omawiane systemy usuwają go z wnętrza komórki, takie zjawisko nosi nazwę *efflux* [4]. Przyczyną występowania tego mechanizmu jest obecność genów oporności w chromosomie bakterii oraz genów znajdujących się w plazmidach czy transpozonach [38]. Głównym czynnikiem warunkującym występowanie zjawiska *efflux* jest stężenie oraz czas działania środka dezynfekującego. Występowanie tego zjawiska została zauważona głównie w przypadku użycia środków o niskiej skuteczności dezynfekcji. Mimo to użyte środki wykazywały właściwości bakteriobójcze, zwłaszcza wobec wegetatywnych form bakterii. W przypadku użycia środków o wysokiej skuteczności dezynfekcji, jak np. alkohole czy chlorowce, nie stwierdzono występowania zjawiska oporności bakterii wywołanej zjawiskiem *efflux* [37], [26].

BIOFILM JAKO ELEMENT ŚRODOWISKA

Wysoki stopień skomplikowania procesów biotechnologicznych powoduje, że powszechne metody analizowania danych są niezadowalające. Jedną z najnowocześniejszych metod jest zastosowanie mikro- oraz biosensorów. Za pomocą mikrosensora można oznaczyć zawartość rozpuszczonego tlenu jak również azotynów, które są produktami pośredniego metabolizmu azotu. Ich zasada działania polega na wykorzystaniu reakcji biochemicznych do pomiaru stężenia określonych substancji. Reakcje te mogą zachodzić z wykorzystaniem całych kompleksów drobnoustrojów, jak również w oparciu o odpowiedni zestaw enzymów [27].

Znaczenie zjawiska *quorum sensing*, wydaje się mieć kluczowe znaczenie w powstawaniu i rozwoju biofilmu. Duża ilość takich biofilmów charakteryzuje się wysokim stopniem antybiotykooporności, w szczególności w oczyszczalniach ścieków, gdzie zagraża ona naturalnemu środowisku. Rozszyfrowanie mechanizmów tego zjawiska może w dużej mierze ochronić środowisko i jego elementy przed patogennym działaniem drobnoustrojów [24].

Biofilmy są również elementem naturalnym naszego środowiska i biorą aktywny udział w wielu ważnych procesach mikrobiologicznych zachodzących w przyrodzie. Możemy je spotkać w zbiornikach wodnych czy mikoryzach glebowych. Bardzo często występują w środowiskach wilgotnych, gdzie jest dobry napływ składników odżywczych, m.in. na powierzchni skały w strumieniu jako śliski nalot [41].

Bogactwo gatunkowe organizmów wchodzących w skład biofilmu usprawnia przebieg niektórych procesów, np. samooczyszczania wód powierzchniowych, podziemnych czy gruntu. Zjawisko to zostało wykorzystywane m.in. w technologii stosowanej w oczyszczaniu ścieków na złożach biologicznych. Odbywa się ono w zbiornikach wypełnionych porowatym materiałem ziarnistym. Na materiale stałym powstaje biofilm, który bierze udział w procesie degradacji zanieczyszczeń. Złoża filtracyjne czy złoża fluidalne do oczyszczania wody są wypełnione odpowiednim nośnikiem, następnie są zasiedlane przez mikroorganizmy i służą do oczyszczania gazów. Mikroorganizmy zasiedlające matrycę glebową wytwarzają biofilm, który wykazuje niezwykle dużą aktywność degradacyjną oraz małą wrażliwość na działanie czynników zewnętrznych. Sieci wodociągowe są miejscem intensywnego rozwoju biofilmu. Stanowi to zagrożenie sanitarne dla konsumentów wody, wzmacnia korozję mikrobiologiczną oraz może być przyczyną strat hydraulicznych spowodowanych zwiększeniem szorstkości powierzchni przewodów wodociągowych, co skutkuje zmniejszeniem przepływności rurociągów [16].

WNIOSKI

Reasumując, tworzenie się biofilmu jest jednym ze sposobów przetrwania bakterii w danym środowisku. Mając na uwadze przede wszystkim wysoki stopień oporności biofilmu na działanie czynników chemicznych należy zwrócić uwagę na profilaktykę. Można to osiągnąć poprzez 1) odpowiednie przygotowanie wody, 2) prawidłowe wykonywanie takich procesów jak mycie i dezynfekcja 3) regularne kontrolowanie nie tylko czystości, ale jakości produktów, 4) szkolenia pracowników w zakresie zagrożeń, jakie mogą wynikać z nieprawidłowego wykonania ww. procesów [19]

Quorum sensing jest zachowaniem się drobnoustrojów, poprzez zmiany biochemiczno-fizjologiczne, które prowadzi do wytworzenia się biofilmu. Jest to problem dosyć częsty w takich dziedzinach jak inżynieria środowiska, budownictwo, gospodarstwo domowe, gdzie następuje niszczenie i korozja materiałów, urządzeń i sieci kanalizacyjnych. Dzięki szczegółowemu poznaniu mechanizmów *quorum sensing* pomiędzy mikroorganizmami będzie można opracować skuteczniejsze metody walki z niepożądanymi skutkami ich szkodliwego oddziaływania [24].

Literatura

- [1] Bartoszewicz M., Rygiel A., *Biofilm jako podstawowy mechanizm zakażenia miejsca operowanego-metody prewencji w leczeniu miejscowym*, Chirurgia Polska, 2006, nr8(3), s. 171-178.
- [2] Beech I. B., Sunner J., *Biocorrosion: towards understanding interactions between biofilms and metals*, Current Opinion in Biotechnology, 2004, nr 15(3), s. 181-186.
- [3] Brycki B., Przemysł spożywczy - mycie i dezynfekcja. Materiały informacyjne IODEX, 2008.
- [4] Chojecka A., Jakubiec K., Jakimiak B., Röhm-Rodowald E., Kancłerski, K., *Znaczenie zjawiska efflux jako mechanizmu oporności bakterii na substancje czynne środków dezynfekcyjnych*, Przegląd Epidemiologiczny, 2012, nr 66, s. 39-44.
- [5] Costerton J. W., *Introduction to biofilm*. International Journal of Antimicrobial Agents, 1999, nr 11(3), s. 217-221.
- [6] Czaczyk K., *Czynniki warunkujące tworzenie się biofilmów na powierzchniach abiotycznych. Rozkład i korozja mikrobiologiczna materiałów technicznych*, V Konferencja Naukowa Łódź, Politechnika Łódzka, 2009, s. 20-30.
- [7] Czaczyk K., Wojciechowska K., *Tworzenie biofilmówbakteryjnych-istota zjawiska i mechanizmy oddziaływań*, Biotechnologia, 2003, nr 3 s. 180-192.
- [8] Daczowska-Kozon E., *Co to jest i jak powstaje biofilm?*, Magazyn Przemysłu Mięsnego, 2001, nr 5, s. 36-37.
- [9] Diakun J., Mierzejewska S., *Wpływ oddziaływania czynników mechanicznych na skuteczność mycia rurociągu*, Inżynieria Rolnicza, 2007, nr 11, s. 63-68.
- [10] Diakun J., *Przegląd, systematyka i analiza metod mycia*, Inżynieria Przetwórstwa Spożywczego, 2013, nr 1(5), s. 5-10.
- [11] Doyle R. J., *Developmental and molecular biological aspects*, Academic Press, 2001.
- [12] Głuszek K., *Ocena wrażliwości szczepów Staphylococcus aureus na środki dezynfekcyjne*, Studia Medyczne, 2012, nr 19, s. 13-23.
- [13] <http://www.hydropath.pl/> z dn. 26.01.2016 r.
- [14] Jullien C., Bénèzech T., Carpentier B., Lebret V., Faille C., *Identification of surface characteristics relevant to the hygienic status of stainless steel for the food industry*, Journal of Food Engineering, 2003, nr 56(1), s. 77-87.
- [15] Kołożyn-Krajewska D., *Higiena produkcji żywności*, Wyd. SGGW, Warszawa 2003, s. 160-161, 184-186, 297.
- [16] Kołwzan B., *Analiza zjawiska biofilmu-warunki jego powstawania i funkcjonowania*, Ochrona Środowiska, 2011, nr 33(4), s. 3-14.

- [17] Konieczny K., *Ultrafiltracja i mikrofiltracja w uzdatnianiu wód do celów komunalnych*. Zeszyty Naukowe, Inżynieria Środowiska/Politechnika Śląska, 2000, nr 42, s. 1-130.
- [18] Królasik J., Szosland-Fałtyn A., *Higienizacja urządzeń oraz instalacji chłodniczych w aspekcie usuwania i zapobiegania rozwojowi biofilmów*, Chłodnictwo, organ Naczelnej Organizacji Technicznej, 2012, nr 47, s. 28-32.
- [19] Królasik J., Szosland-Fałtyn A., *Higienizacja urządzeń oraz instalacji chłodniczych w aspekcie usuwania i zapobiegania rozwojowi biofilmów*, Chłodnictwo: organ Naczelnej Organizacji Technicznej, 2012, nr 47, s. 28-32.
- [20] Lasa I., Penadés J. R., *Bap: a family of surface proteins involved in biofilm formation*, Research in Microbiology, 2006, nr 157(2), s. 99-107.
- [21] Lasa I., *Towards the identification of the common features of bacterial biofilm development*, International Microbiology, 1999, nr 9(1), s. 21-28.
- [22] Lens P., O'Flaherty V., Moran A. P., Stoodley P., Mahony T., *Biofilms in Medicine, Industry and Environmental Biotechnology-Characteristics, Analysis and Control*, IWA Publishing, wyd. 1, 2003, s. 554-568.
- [23] Łastowiecka-Moras E., Bugajska J., *Promieniowanie nadfioletowe-zasady zapobiegania negatywnym skutkom zdrowotnym*, Bezpieczeństwo Pracy: nauka i praktyka, 2008, nr 11, s. 21-23.
- [24] Matejczyk M., Suchowierska M., *Charakterystyka zjawiska quorum sensing i jego znaczenie w aspekcie formowania i funkcjonowania biofilmu w inżynierii środowiska, budownictwie, medycynie oraz gospodarstwie domowym*, Budownictwo i Inżynieria Środowiska, 2011, 2(1), s. 71-75.
- [25] McClements D. J., *Food Emulsions: Principles, Practice, and Techniques*, wyd. 2, CRC Press, 2005, s. 86-94.
- [26] McDonnell G., Russell A. D., *Antiseptics and disinfectants: activity, action, and resistance*, Clinical microbiology reviews, 1999, nr 12(1), s. 147-179.
- [27] Miksch K., Płonka L., *Biotechnologia i inżynierii środowiska*, Katedra Biotechnologii Środowiskowej, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki,
- [28] Moretro T., Langsrud S., *Listeria monocytogenes: biofilm formation and persistence in food-processing environments*, Biofilms, 2014, nr 1(02), s. 107-121.
- [29] Myszk K., Białas W., Czaczyk K., *Kinetyka tworzenia biofilmów bakteryjnych na materiałach technicznych w zależności od dostępności składników odżywczych*, Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 2005, nr 3(44), s. 127-137.
- [30] Obłąk E., Gamian A., *Biologiczna aktywność czwartorzędowych soli amoniowych CSA*, Postępy Higieny i Medycyny Doświadczalnej, 2010, nr 69, s. 201-211.

- [31] Olesiak P., Stępnia L., *Skuteczność wybranych związków dezynfekcyjnych wobec przetrwalników Bacillus*, Inżynieria i Ochrona Środowiska, 2012, nr 15, s. 41-50.
- [32] O'Toole G., Kaplan H. B., Kolter, R., *Biofilm formation as microbial development*, Annual Reviews in Microbiology, 2000, nr 54(1), s. 49-79.
- [33] Piepiórka-Stepuk J., *Porównanie metod oceny stopnia umycia powierzchni produkcyjnych w systemie CIP*, Inżynieria Przetwórstwa Spożywczego, 2012, nr (2), s. 23-26.
- [34] Pijanowski E., Dłużewski M., Dłużewska A., Jarczyk A., *Ogólna technologia żywności*, WNT Warszawa 2000, s. 67-69.
- [35] Piontek M., Lechów H., *Deterioracja elewacji zewnętrznych wywołana biofilmem*, Zeszyty Naukowe, Inżynieria Środowiska, Uniwersytet Zielonogórski, Oficyna Wydawnicza Uniwersytetu Zielonogórskiego, 2013, s. 77-85.
- [36] Poole K., *Efflux-mediated antimicrobial resistance*, Journal of Antimicrobial Chemotherapy, 2005, nr 56(1), s. 20-51.
- [37] Röhm-Rodowald E., Jakimiak B., Chojecka A., Podgórska M., *Biobójcze substancje czynne w preparatach dezynfekcyjnych*, Zakażenia, 2009, nr 5, s. 10-16.
- [38] Russell A. D., *Plasmids and bacterial resistance to biocides*, Journal of Applied Microbiology, 1997, nr 83(2), s. 155-165.
- [39] Sanin S. L., Sanin F. D., Bryers J. D., *Effect of starvation on the adhesive properties of xenobiotic degrading bacteria*, Process Biochemistry, 2003, nr 38(6), s. 909-914.
- [40] Skoneczny S., *Nieliniowa charakterystyka stacjonarna bioreaktorów przepływowych z unieruchomionym biofilmem*, Praca Doktorska, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej, 2013, s. 23-34.
- [41] Stachewicz P., *Biofilm-wielkomórkowy organizm tworzony przez bakterie*. Studencka konferencja Nauk przyrodniczych. Poznań 14-16. XII. 2007, 33-40.
- [42] Sutherland I. W., *The biofilm matrix—an immobilized but dynamic microbial environment*, Trends in Microbiology, 2001, nr 9(5), s. 222-227.
- [43] Szablewski T., Kijowski, J., Cegielska-Radziejewska R., Dziedzic A., Kamińska A., *Wpływ promieniowania UV na stan mikrobiologiczny skorupy oraz jakość treści jaj*, Żywność. Nauka. Technologia. Jakość., 2009, nr 2(63), s. 40-52.
- [44] Valcarce M. B., Busalmen J. P., De Sanchez S. R., *The influence of the surface condition on the adhesion of Pseudomonas fluorescens (ATCC 17552) to copper and aluminium brass*, International biodeterioration& biodegradation, 2002, nr 50(1), s. 61-66.

- [45] Vatanyoopaisarn S., Nazli A., Dodd C. E., Rees C. E., Waites W. M., *Effect of flagella on initial attachment of Listeria monocytogenes to stainless steel*, Applied and Environmental Microbiology, 2000, nr 66(2), s. 860-863.

mgr inż. Radosław Żyłka¹⁾

Politechnika Białostocka, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Katedra Technologii w Inżynierii i Ochronie Środowiska

Dominika Świętochowska

Uniwersytet w Białymstoku, , Instytut Chemii, Zakład Chemii Środowiska

¹⁾ r.zylka@bielmlek.com.pl

OCENA MOŻLIWOŚCI WYKORZYSTANIA WOLFII BEZKORZENIOWEJ (WOLFIA ARRHIZA (L.) HORKEL EX WIMM.) ORAZ AZOLLI (AZOLLA) W OCZYSZCZANIU ŚCIEKÓW MLECZARSKICH

Wolfia arrhiza (L.) Horkel ex Wimm. and Azolla in dairy wastewater treatment. Feasibility study

Słowa kluczowe: ścieki mleczarskie, hydrofity, Wolfia bezkorzeniowa, Azolla

Keywords: dairy wastewater, hydrophytes, Wolfia arrhiza(L.) Horkel ex Wimm., Azolla

Streszczenie:

Przeprowadzono badania wstępne mające na celu określenie przydatności roślin hydrofitowych do oczyszczania ścieków mleczarskich. Do badań wykorzystano dwa gatunki roślin: Wolfię bezkorzeniową (Wolfia arrhiza(L.) Horkel ex Wimm.) oraz Azollę (Azolla). Rośliny hodowano na ściekach pochodzących z zakładowej oczyszczalni Spółdzielni Mleczarskiej Bielmlek w Bielsku Podlaskim. Hodowle prowadzone były przez okres 7 dni w ściekach rozcieńczonych w proporcji 1:1 oraz bez rozcieńczenia. Badania prowadzono jednocześnie w laboratorium, w ciemni oraz pod fitotronem. Ścieki przed i po hodowli badano pod kątem takich wskaźni-

ków jak BZT₅ (pięciodniowe biochemiczne zapotrzebowanie na tlen), ChZT (chemiczne zapotrzebowanie na tlen), azot ogólny oraz fosfor ogólny. Najlepsze efekty oczyszczania w ściekach bez rozcieńczenia, otrzymano w hodowlach prowadzonych pod fitotronem. Skuteczność usuwania BZT₅, ChZT, azotu ogólnego i fosforu ogólnego kształtowała się na poziomie odpowiednio 84,2%, 87,3%, 59,8% i 32,5% w przypadku Azolli oraz 84,1%, 78,2%, 73,7% i 30,6% dla Wolfii bezkorzeniowej. W ściekach dodatkowo określano takie parametry jak przewodność i pH. Zaobserwowano znaczny przyrost biomasy roślin po okresie hodowli. Wyniki badań mogą okazać się pomocne przy wdrażaniu nowych rozwiązań technologicznych w oczyszczalniach ścieków mleczarskich, ukierunkowanych na wykorzystywanie roślin hydrofitowych w procesach oczyszczania.

Wprowadzenie

Technologie stosowane podczas oczyszczania ścieków mleczarskich i przeróbki osadów osiągnęły wysoki poziom pozwalający na całkowite usunięcie zanieczyszczeń do stopnia wymaganego prawnie a nawet częściowy odzysk wody na cele technologiczne. Prowadzone obecnie na polu ścieków mleczarskich badania skupiają się bardziej na podniesieniu sprawności energetycznej obiektów niż nad skutecznością oczyszczania systemów [8]. W dobie cyfryzacji i automatyzacji poszukuje się rozwiązań, które nie są narażone na takie czynniki jak awarie mechaniczne czy przerwy w dostawie energii. Jednym z takich rozwiązań są systemy hydrofitowe, które niejednokrotnie w trakcie prowadzonych badań wykazały wysoką skuteczność usuwania zanieczyszczeń ze ścieków oraz niską awaryjność i prostotę działania [4,6,7,17]. Skłoniło to autorów do przeprowadzenia badań nad przydatnością dwóch roślin hydrofitowych: Wolfii bezkorzeniowej i Azolli do oczyszczania ścieków mleczarskich. Dostępne dane literaturowe dotyczące zagadnienia są dosyć ubogie co utwierdziło autorów w przekonaniu o przydatności przeprowadzenia badań. Postanowiono określić czy i w jakim stopniu pływające rośliny hydrofitowe okażą się użyteczne do zastosowania w oczyszczaniu ścieków mleczarskich.

Hydrofitowe oczyszczalnie ścieków to obiekty które wykorzystują w procesach oczyszczania rośliny wodne lub bagienne. Mechanizm oczyszczania oparty jest o sorpcję zanieczyszczeń w biomase roślin, filtrację na złożu grunto-roślinnym oraz procesy biologiczne prowadzone przez rośliny i mikroorganizmy. Najczęściej wykorzystywane rośliny to trzcina pospolita (*Phragmites communis*), turzyce (*Carex*), pałka wodna (*Typha*), sit (*Juncus*) oraz wierzba krzewiasta (*Salix*). Wykorzystywane są również rośliny pływające takie jak rzęsa wodna (*Lemna*), wolfia bezkorzeniowa (*Wolffia arrhiza* (L.) Horkel ex Wimm) i azolla (*Azolla*) [2,9,11,16].

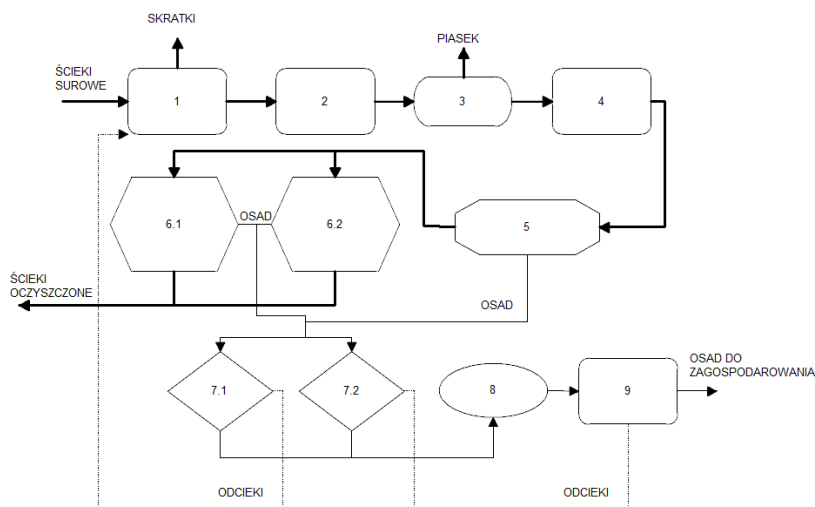
Wolffia bezkorzeniowa jest najmniejszą, wolnopływająca rośliną kwiatową o prostej budowie. Występuje głównie w dołach potorfowych a także starorzeczach

oraz młakach śródlęsnych. Wolfia wymaga dużego stopnia eutrofizacji środowiska w którym żyje, wykazując jednocześnie wysoką odporność na wahania odczynu pH, antybiotyki czy substancje toksyczne [13]. Badania nad skutecznością oczyszczania ścieków przez Wolfię przeprowadzone przez Mical i Krotke [14] na ściekach pochodzących z komunalnej oczyszczalni oraz na odciekach ze składowiska odpadów pokazały, iż roślina ta występująca normalnie w klimacie subtropikalnym bardzo dobrze zaadaptowała się do hodowli na ściekach i szybko się rozmnażała. Uzyskano wysoki stopień usunięcia zanieczyszczeń po hodowli trwającej 10-12 dni, rzędu 96,5% dla BZT₅ (z 173,0 do 6,0 mgO₂dm⁻³), 81,4% dla ChZT (z 377,0 do 70,0 mgO₂dm⁻³) oraz 28,8% dla fosforu ogólnego (z 5,9 do 4,2 mgPdm⁻³). W badaniach przeprowadzonych przez Mical i in. [15] na ściekach przemysłowych pochodzących z browaru oraz gorzelnii również otrzymano zadowalające wyniki. Po 14 dniach hodowli uzyskano znaczny stopień usunięcia BZT₅ oraz ChZT wynoszący odpowiednio 69,8% (z 15120,0 do 4570,0 mgO₂dm⁻³) i 55,5% (z 16480,0 do 7329,0 mgO₂dm⁻³) dla ścieków z browaru oraz 62,9% (z 585,0 do 217 mgO₂dm⁻³) i 55,2% (z 1109,0 do 497,0 mgO₂dm⁻³) dla ścieków z gorzelnii.

Azolla jest jedną z najszybciej rosnących słodkowodnych paproci na świecie. Niebawoma szybkość wzrostu zawdzięcza swojej symbiozie z sinicami *Anabaena*. *Anabaena* zapewnia stałe źródło azotu atmosferycznego użyźniającego Azollę, która z kolei gwarantuje sinicy bogate w azot środowisko życia we wnękach swoich liści. W ten sposób Azolla jest zdolna do podwojenia swojej biomasy w ciągu zaledwie 2 dni w wodzie o głębokości 1 cala (2,54cm) [10]. Azolla występuje głównie w ciepłym klimacie w słodkowodnych stawach, młakach oraz meandrach rzek. Temperatura poniżej 0°C jest dla niej niekorzystna, jednak jak potwierdzają badania przeprowadzone przez indyjskich badaczy [1] z powodzeniem może być hodowana w ciągu wszystkich pór roku. Roślina hodowana była na ściekach po drugim stopniu oczyszczania na oczyszczalni ścieków Wazirabad w New Delhi. Zaobserwowano jednorodny stopień przyrostu biomasy i przyswajania fosforu zarówno w miesiącach letnich jak i zimowych. Costa i in. [3] prowadzili hodowlę Azolli na ściekach pochodzących ze stawów doczyszczających komunalnej oczyszczalni ścieków. Zaobserwowano podwojenie się biomasy roślin w ciągu 5,6 dnia pomimo wysokiego stężenia azotu amonowego oraz bardzo zadowalający stopień usunięcia związków biogenych po okresie hodowli. Azolla dzięki swoim zdolnościom do usuwania ze ścieków biogenów i substancji organicznych oraz szybkiej adaptacji do nowych warunków jest również przedmiotem badań w technologiach kosmicznych. Liu i in. [12] zastosowali dwustopniowe urządzenie ze złożem Azolli oraz reaktorem do fotokatalitycznego utleniania UV z dwutlenkiem tytanu (TiO₂) do oczyszczania roztworu moczu. Uzyskany w procesie odciek spełniał standardy wody pitnej.

Metodyka badań

Oczyszczalnia ścieków S.M. Bielmlek w Bielsku Podlaskim jest obiektem o projektowej przepustowości $750 \text{ m}^3 \text{d}^{-1}$ i RLM (Równoważna Liczba Mieszkańców) równym 15000 w 2016 roku. Oczyszczalnia pracuje w systemie przepływu sekwencyjnego. Pierwszym elementem ciągu technologicznego jest sito pionowe o prześwicie 6mm. Następnie ścieki pozbawiane są łatwo opadających zawiesin w piaskowniku o przepływie poziomym. Kolejnym elementem układu jest zbiornik uśredniający wyposażony w układ do wstępnego napowietrzania. Uśrednione ścieki poddawane są następnie procesowi flotacji ciśnieniowej DAF wspomaganej dawkowaniem koagulantów i wodnego roztworu polielektrolitu. Oczyszczone mechanicznie ścieki doprowadzone są do biologicznej części oczyszczalni – dwóch reaktorów SBR z systemem napowietrzania powierzchniowego BSK (rys. 1). Oczyszczone ścieki odprowadzane są do odbiornika – rzeki Białej, natomiast powstające w procesie oczyszczania osady są zagęszczane grawitacyjnie, stabilizowane tlenowo, odwadniane mechanicznie i wykorzystywane rolniczo [5].



Rys. 1. Schemat technologiczny oczyszczalni ścieków S.M. Bielmlek; 1 – krata, 2 – pompownia, 3 – piaskownik, 4 – zbiornik uśredniający, 5 – flotator DAF, 6.1 i 6.2 – reaktory SBR, 7.1 i 7.2 – grawitacyjne zagęszczacze osadu, 8 – zbiornik tlenowej stabilizacji osadu, 9 – prasa ślimakowa

Źródło: [5]

Próbki ścieków pobierane były jako średnie ze zmiany pracy zakładu S.M. Bielmlek na wlocie do oczyszczalni ścieków. Po pobraniu dokonywano oznaczeń substancji organicznych wyrażonych jako BZT₅ oraz ChZT, a także azotu ogólnego, fosforu ogólnego, pH i przewodności. Badania wykonywane były w zakładowym

laboratorium S.M. Bielmlek. BZT₅ oznaczane było metoda manometryczną z użyciem zestawu OxiTop. ChZT, azot ogólny i fosfor ogólny oznaczane były za pomocą testów kuwetowych w spektrofotometrze Merck Nova 60. Stężenie jonów wodorowych pH mierzone było pH-metrem, natomiast przewodność oznaczana była za pomocą konduktometru. Następnie próbki transportowane były do laboratorium Zakładu Chemii Środowiska Uniwersytetu w Białymstoku w celu przeprowadzenia hodowli roślin hydrofitowych. Hodowlę prowadzono w cylindrycznych, szklanych, przezroczystych naczyniach o pojemności 2 dm³ przez okres 7 dni. Azollę hodowano pod fitotronem oraz w laboratorium przy świetle dziennym. Pod fitotronem prowadzono dwie hodowle: w ściekach stężonych oraz w rozcieńczeniu wodą destylowaną w proporcji 1:1. Wolfię bezkorzeniową hodowano pod fitotronem oraz w ciemni. Pod fitotronem podobnie jak w przypadku Azolli prowadzono dwie hodowle: w ściekach stężonych oraz w rozcieńczeniu wodą destylowaną w proporcji 1:1. Natężenie promieniowania fotosyntetycznie czynnego (PAR) pod fitotronem wynosi 50 μmolm⁻²s⁻¹. Warunki pełnego oświetlenia utrzymywane były przez 16 godzin na dobę w temperaturze 22±2 °C. Natężenie promieniowania fotosyntetycznie czynnego w laboratorium uzależnione było od warunków atmosferycznych. Hodowle w laboratorium prowadzono w temperaturze 22±2 °C. Warunki ciemni uzyskano poprzez nakrycie próbek naczyniem z tworzywa sztucznego nie przepuszczającego promieniowania świetlnego. Po zakończonej 7-dniowej hodowli próbki przelewano przez sączek i ważono pozostałość roślinną. Odseparowane od roślin próbki ścieków transportowane były do zakładowego laboratorium S.M. Bielmlek celem wykonania oznaczeń jakościowych.

Wyniki badań

Początkowe stężenia badanych wskaźników w ściekach kształtowały się na poziomie odpowiednio 1100 i 2315 mgO₂dm⁻³ dla substancji organicznych wyrażonych jako BZT₅ i ChZT oraz 86 i 16 mgdm⁻³ dla azotu i fosforu ogólnego. Przewodność oznaczona jako q przyjęła wartość 1670 μScm⁻¹. W przypadku BZT₅, największe obniżenie wartości parametru do 40 mgO₂dm⁻³, odpowiadające 96,4% skuteczności oczyszczania, uzyskano w przypadku Azolli hodowanej na ściekach w rozcieńczeniu 1:1 pod fitotronem. Należy brać jednak pod uwagę wpływ rozcieńczenia na końcowy wynik. W ściekach bez rozcieńczenia największe obniżenie wartości parametru do 120 mgO₂dm⁻³, odpowiadające 87,5% skuteczności usuwania, uzyskano w przypadku Azolli hodowanej w laboratorium. Wartość ChZT uległa największemu obniżeniu do 104 mgO₂dm⁻³, odpowiadającemu 95,5% skuteczności oczyszczania, w przypadku Azolli hodowanej na ściekach w rozcieńczeniu 1:1 pod fitotronem. W ściekach bez rozcieńczenia największe obniżenie wartości parametru do 120 mgO₂dm⁻³, odpowiadające 87,5% skuteczności oczyszczania, uzyskano w przypadku Azolli hodowanej w laboratorium. Związki biogenne usu-

wane były z największą skutecznością wynoszącą odpowiednio 86,3 i 63,1% dla azotu i fosforu ogólnego w przypadku Wolfii hodowanej na ściekach w rozcieńczeniu 1:1 pod fitotronem. W ściekach bez rozcieńczenia, największą skuteczność usuwania zaobserwowano w przypadku Wolfii hodowanej pod fitotronem dla azotu ogólnego oraz Azolli hodowanej pod fitotronem dla fosforu ogólnego. Skuteczności usuwania związków biogenych wyniosły odpowiednio 51,9 i 32,5%. Najmniejszą efektywność oczyszczania dla ścieków bez rozcieńczenia, rzędu 74,5, 82,7, 26,3% dla BZT₅, ChZT i fosforu ogólnego odpowiednio, wykazała Wolfia hodowana w ciemni. Azot ogólny w ściekach bez rozcieńczenia usuwany był z najmniejszą skutecznością rzędu 51,9% w przypadku Azolli hodowanej w laboratorium. Przewodność wzrastała do 1808 μScm^{-1} dla Azolli hodowanej pod fitotronem bez rozcieńczenia, 1920 μScm^{-1} dla Azolli hodowanej w laboratorium bez rozcieńczenia, 1830 μScm^{-1} dla Wolfii hodowanej pod fitotronem bez rozcieńczenia oraz 1950 μScm^{-1} dla Wolfii hodowanej w ciemni bez rozcieńczenia. W ściekach rozcieńczonych przewodność spadła do 1190 μScm^{-1} dla Azolli hodowanej pod fitotronem oraz 1075 μScm^{-1} dla Wolfii hodowanej pod fitotronem. Przy analizie otrzymanych wyników należy brać pod uwagę wpływ filtracji próbek ścieków przez sącze na końcowy efekt usunięcia zanieczyszczeń. Omówione powyżej wyniki badań przedstawione zostały w tab. 1 i 2.

Przyrosty masy badanych roślin w trakcie hodowli przedstawiono na rys. 2. Największy przyrost zaobserwowano w próbkach hodowanych pod fitotronem. Wyniósł on odpowiednio 19,96g (133,1%), 13,49g (89,5%) oraz 11,65 (77,8%) dla Azolli hodowanej na ściekach bez rozcieńczenia, Wolfii hodowanej na ściekach w rozcieńczeniu oraz Wolfii hodowanej na ściekach bez rozcieńczenia. Najmniejszy przyrost równy 0,08g (0,6%) zaobserwowano u Azolli hodowanej pod fitotronem na ściekach rozcieńczonych. Przyrost masy Azolli hodowanej na ściekach bez rozcieńczenia w laboratorium był niewielki i wyniósł 0,82g (5,5%). Masa Wolfii hodowanej w ciemni na ściekach bez rozcieńczenia wzrosła o 4,93g (32,7%). Na rys. 3 przedstawiono badane rośliny po okresie hodowli pod fitotronem na ściekach bez rozcieńczenia. Zaobserwowano większą ilość obumarłej biomasy w przypadku Azolli. Wolfia po okresie hodowli wyglądała zdrowo z dużą ilością świeżej biomasy. Na dnie naczynia w którym hodowano Azollę zauważono dużą ilość osadu powstałego z obumarłej biomasy, natomiast Wolfia przez cały okres hodowli utrzymywała się na powierzchni ścieków.

Tabela 1. Wyniki badań wskaźników jakościowych ścieków

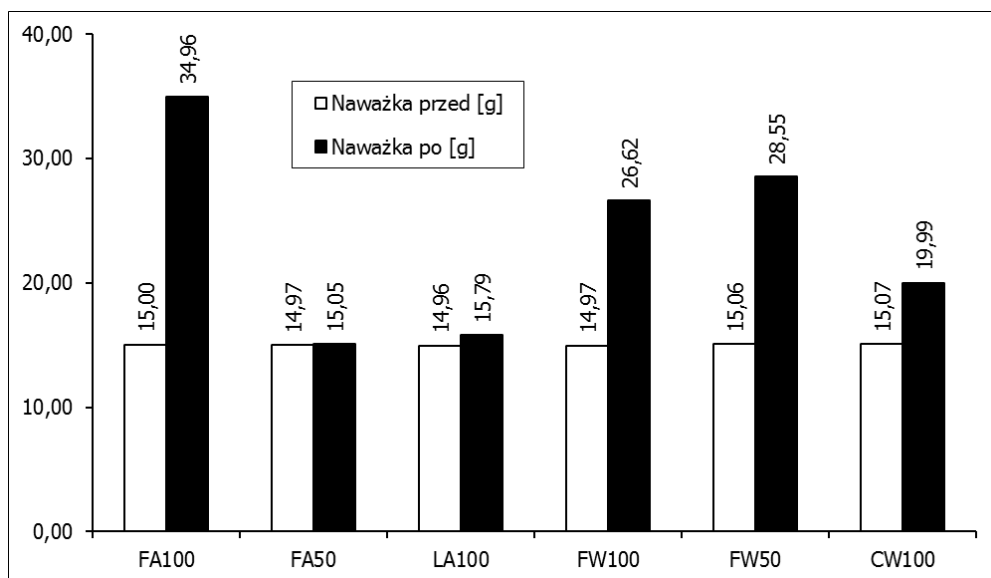
Parametr	Oznaczenie	Parametry ścieków*				
		BZT ₅	ChZT	Nog.	Pog.	q
		[mgO ₂ dm ⁻³]	[mgO ₂ dm ⁻³]	[mgNdm ⁻³]	[mgPdm ⁻³]	[μScm ⁻¹]
Ścieki surowe	PRZED	1100	2315	86,0	16,0	1670
Fitotron - Azolla - bez rozcieńczenia	FA100	140	366	34,6	10,8	1808
Fitotron - Azolla - rozcieńczenie 1:1	FA50	40	104	19,2	6,9	1190
Laboratorium - Azolla - bez rozcieńczenia	LA100	120	290	41,4	11,3	1920
Fitotron - Wolfia - bez rozcieńczenia	FW100	240	368	22,6	11,1	1830
Fitotron - Wolfia - rozcieńczenie 1:1	FW50	120	222	11,8	5,9	1075
Ciemnia - Wolfia - bez rozcieńczenia	CW100	280	400	34,0	11,8	1950
*Wyniki są wartością średnią z 3 powtórzeń						

Źródło: Opracowanie własne

Tabela 2. Skuteczność usuwania zanieczyszczeń przez badane rośliny hydrofitowe

Parametr	Oznaczenie	BZT ₅ [%]	ChZT [%]	Nog. [%]	Pog. [%]
Fitotron - Azolla - bez rozcieńczenia	FA100	87,3	84,2	59,8	32,5
Fitotron - Azolla - rozcieńczenie 1:1	FA50	96,4	95,5	77,7	56,9
Laboratorium - Azolla - bez rozcieńczenia	LA100	89,1	87,5	51,9	29,4
Fitotron - Wolfia - bez rozcieńczenia	FW100	78,2	84,1	73,7	30,6
Fitotron - Wolfia - rozcieńczenie 1:1	FW50	89,1	90,4	86,3	63,1
Ciemnia - Wolfia - bez rozcieńczenia	CW100	74,5	82,7	60,5	26,3

Źródło: Opracowanie własne



Rys. 2. Przyrosty masy badanych roślin w trakcie badań

Źródło: Opracowanie własne



Rys. 2. Badane rośliny hydrofitowe po hodowli – po lewej: Azolla, po prawej: Wolfia bezkorzeniowa

Źródło: Archiwum własne autora

Wnioski

Na podstawie analizy otrzymanych wyników sformułowano następujące wnioski końcowe:

- Obydwie badane pływające rośliny hydrofitowe wykazały zdolność do usuwania zanieczyszczeń ze ścieków mleczarskich,
- Otrzymano wysokie efekty usuwania BZT₅ rzędu 87,5% dla Azolli hodowanej przy świetle dziennym w nierozcieńczonych ściekach. Efekty usuwania związków biogennych również przyjmowały wysokie wartości. Świadczy to o możliwości wprowadzenia systemów hydrofitowych do istniejących ciągów technologicznych bez stosowania sztucznego oświetlenia,
- Znaczny przyrost biomasy roślin w trakcie hodowli świadczy o ich dobrej adaptacji i namnażaniu w ściekach pochodzenia mleczarskiego. W przypadku Azolli zaobserwowano znaczną ilość obumarłej biomasy po okresie hodowli,
- Zastosowane w trakcie badań rozcieńczenia ścieków pozwalają na stwierdzenie, iż w warunkach technicznych istnieje możliwość uzyskania lepszego efektu oczyszczania bez nadmiernego obciążania roślin poprzez np. zastosowanie mieszaniny ścieków surowych i oczyszczonych do oczyszczania w systemie hydrofitowym,
- Mimo danych dostępnych w literaturze, potwierdzających zdolności roślin do pracy w ciągu wszystkich pór roku, badania należy kontynuować w polskich warunkach klimatycznych w celu dogłębniejszego zbadania ich możliwości adaptacji,
- Ze względu na wysokie zróżnicowanie ścieków mleczarskich pod względem ilościowym i jakościowym, system hydrofitowy oparty o rośliny pływające mógłby być zastosowany w istniejącym ciągu technologicznym jedynie jako układ pomocniczy, przejmujący część całkowitego ładunku zanieczyszczeń.

Literatura

- [1] Arora A., Saxena S. *Cultivation of Azolla microphylla biomass on secondary-treated Delhi municipal effluents*, Biomass and Bioenergy 29, 2005, 60–64.
- [2] Bugajski P., *Hydrobotaniczne (hyfrofitowe) oczyszczalnie ścieków*, III Konferencja Naukowo – Techniczna „Błękitny San”, 21-22 kwietnia 2006, Dubiecko, materiały konferencyjne.
- [3] Costa M.L., Santos M.C.R., Carrapic F., Pereira A.L. *Azolla–Anabaena’s behaviour in urban wastewater and artificial media – Influence of combined nitrogen*, Water Research 43, 2009, 3743-3750.
- [4] Dąbrowski W., Karolinczak B., Gajewska M., Wojciechowska E., *Application of subsurface vertical flow constructed wetlands to reject water treatment in dairy wastewater treatment plant*, Environmental Technology, 38:2, 2017, 175-182, DOI:10.1080/09593330.2016.1262459.
- [5] Dąbrowski W., *Modernizacja oczyszczalni ścieków mleczarskich na przykładzie S.M. Bielmlek w Bielsku Podlaskim*, Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 6/2012, 251-253.
- [6] Dąbrowski W., *Oczyszczanie odcieków z oczyszczalni mleczarskich w systemach hydrofitowych*, Monografia, Oficyna Wydawnicza Politechniki Białostockiej, ISSN 0867-096X, 2014.
- [7] Dąbrowski W., Wiater J., Boruszko D., *Oczyszczanie odcieków z beztlenowej stabilizacji osadów z oczyszczalni ścieków mleczarskich przy zastosowaniu metody hydrofitowej*, Rocznik Ochrona Środowiska, 17 - cz.2, 2015, 869-879.
- [8] Dąbrowski W., Żyłka R., Malinowski P., *Evaluation of energy consumption during aerobic sewage sludge treatment in dairy wastewater treatment plant*, Environmental Research 153, 2017, 135–139.
- [9] El-Kheir w. A., Ismail G., El-Nour F. A., Tawfik T., Hammad D., *Assessment of the Efficiency of duckweed (Lemna gibba) in wastewater treatment*, International Journal of Agriculture & Biology, 2007, vol.9, no. 5: 681-687, DOI 1560–8530/2007/09–5–681–687
- [10] <http://theazollafoundation.org> (dostęp 2.02.2017)
- [11] Idris A., Abdullah A. G. L., Hung Y., Wang L. K., *Wetlands for wastewater treatment*, Handbook of Environmental Engineering, Vol. 11: Environmental Bioengineering, 2010, DOI: 10.1007/978-1-60327-031-1_10.
- [12] Liu X., Chen M., Bian Z., Liu C., *Studies on urine treatment by biological purification using Azolla and UV photocatalytic oxidation*, Advances in Space Research 41, 2008, 783–786.
- [13] Mical A.H., Krotke A., Świąćicka I, Grudzień B., *Biologia i możliwości adaptacyjne wolfii bezkorzeniowej*, Kosmos – Problemy nauk biologicznych, Tom 46, Nr 2, 1997, 283-290.

-
- [14] Mical A.H., Krotke A., *Wolfia bezkorzeniowa (Wolffia arrhiza) w roślinnym oczyszczaniu ścieków*, Zeszyty problemowe postępów nauk rolniczych, 1998, 423-430.
 - [15] Mical A.H., Święcicka I., Godlewska A., Krotke A., Grudzień B., *Miksotrofizm wolffii bezkorzeniowej a oczyszczanie ścieków*, Gospodarka wodna, 3/2002, 120-122.
 - [16] Oszczapińska K., Skoczko I., *Problematyka przydomowych oczyszczalni ścieków na terenach wiejskich*, Międzynarowa Konferencja Studencka Inżynieria Środowiska Młodym Okiem, Białystok, Maj 2016, monografie, tom 21: 152-178.
 - [17] Romanowska – Duda Z., *Alternatywne metody oczyszczania ścieków mleczarskich. Hydrofitowe oczyszczalnie*, Projekt „Naukowcy dla gospodarki województwa łódzkiego”, 2013.

mgr inż. Dawid Łapiński¹⁾

prof. zw. dr hab. inż. Józefa Wiater²⁾

Politechnika Białostocka, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska
Katedra Technologii w Inżynierii i Ochronie środowiska

¹⁾ dawidlap@gmail.com

²⁾ j.wiater@pb.edu.pl

PRZEGLĄD METOD ODZYSKIWANIA ZWIĄZKÓW FOSFORU ZE ŚCIEKÓW I OSADÓW ŚCIEKOWYCH

Review method of recovery phosphorus compounds from wastewater and sewage

Słowa kluczowe: fosfor, odzysk fosforu, osady ściekowe, ścieki

Keywords: phosphorus, phosphorus recovery, sewage sludge, wastewater

Streszczenie:

Szacuje się że ponad 90% wytwarzanych związków fosforu na świecie jest wykorzystywane w rolnictwie i przemyśle spożywczym. Coraz większe zapotrzebowanie na fosfor powoduje zmniejszanie się naturalnych złóż tego minerału takich jak apatyty i fosforyty. Przy obecnym tempie ich eksploatacji przewiduje się, iż mogą one zostać całkowicie wyczerpane w przeciągu najbliższych 100-150 lat. Dlatego coraz częściej poszukuje się nowych, alternatywnych źródeł fosforu. Taką alternatywę mogą stanowić ścieki oraz osady ściekowe. Ścieki przed odprowadzeniem do środowiska naturalnego muszą zostać odpowiednio oczyszczone np. z substancji biogennych czyli związków azotu i fosforu. Fosfor jest akumulowany głównie w osadach ściekowych, a jego zawartość zależy w dużej mierze od rodzaju ścieków, zastosowanych procesów na oczyszczalni ścieków oraz metod przeróbki powstających osadów ściekowych.

W pracy przedstawiono możliwości wykorzystania ścieków i osadów ściekowych jako alternatywnych źródeł fosforu. Omówiono metody odzyskiwania fosforu ze ścieków i osadów ściekowych w zależności od stosowanych procesów oczyszczania ścieków i przeróbki osadów. Metody scharakteryzowano na podstawie danych literaturowych. Omówiono także metody specjacji poszczególnych frakcji fosforu.

Wstęp

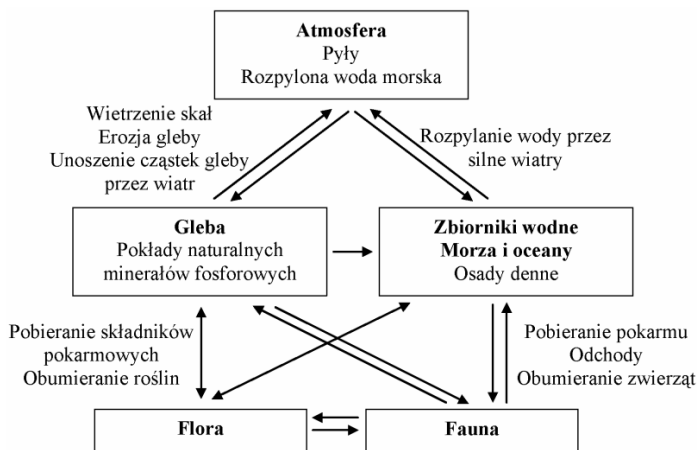
Wraz ze wzrostem liczby ludności i zapotrzebowaniem na żywność zmienił się sposób jej zdobywania, ze zbieractwa i łowiectwa sposób uprawowy, co pociągało za sobą konieczność polepszenia sposobów uprawy roślin jak i zwiększenia ich plonów. Na początku zaczęto stosować nawozy naturalne, w celu zwiększenia urodzajności gleby, które wraz z rozwojem przemysłu zastąpiono nawozami mineralnymi stosowanymi na dużą skalę.

Jednym z najważniejszych pierwiastków nawozowych, obok azotu i potasu, jest fosfor. Pierwiastek ten jest obecny we wszystkich żywych komórkach i niezbędny dla wszystkich form życia. Jego podstawową funkcją jest przenoszenie i akumulacja energii. Niestety ze względu na jego słabą przyswajalność, dostępność z naturalnego źródła jakim jest gleba nie jest możliwe uzyskanie wysokich plonów roślin uprawnych o odpowiednich walorach. Szacuje się że około 85% światowego zużycia fosforu to produkcja mineralnych nawozów fosforowych, dodatków do pasz oraz dodatków do żywności. Rosnące zapotrzebowanie na związki fosforu przyczyniają się do znaczącej eksploatacji złóż apatytów i fosforytów. Złoża te występują w północnej Afryce, Stanach Zjednoczonych, Chinach i Bliskim Wschodzie. W ostatnich latach światowe wydobycie fosforu utrzymuje się na stałym poziomie i wynosi około 130 mln t/rok. Dane literaturowe [1,6, 24] podają, iż przy obecnym tempie eksploatacji złóż kopalnianych fosforytów, zasoby dostępnego fosforu do przemysłowego wykorzystania zostaną wyczerpane w przeciągu od 100 do 150 lat. Dlatego coraz częściej poszukuje się alternatywnych źródeł fosforu oraz bada się możliwości jego odzyskiwania z różnych materiałów odpadowych takich jak np.:

- ścieki komunalne i przemysłowe
- osady ściekowe
- pomioty zwierzęce
- odpady z przemysłu mięsnego
- popioły ze spalania biomasy

Fosfor i sposoby jego odzyskiwania

Fosfor jest pierwiastkiem o wielkim znaczeniu biologicznym niezbędnym do wzrostu i rozwoju roślin. Zawartość fosforu w glebie waha się od 0,002 do 0,12% s.m. w zależności od rodzaju gleby i w większości przypadków występuje w formie związków trudno przyswajalnych przez rośliny i tylko od kilku do 30% zawartości ogólnej to formy przyswajalne. Uruchomienie fosforu w glebie polega na jego przejściu z form trudno dostępnych na związki łatwo przyswajalne przez rośliny które pobierają go systemem korzeniowym najczęściej w formie $H_2PO_4^-$ oraz HPO_4^{2-} . Wraz z rozwojem cywilizacji nastąpiła konieczność zwiększenia plonów roślin uprawnych poprzez stosowanie nawozów naturalnych jak i sztucznych które zaburzyły naturalny obieg fosforu w przyrodzie [3, 17]. Naturalny obieg fosforu w przyrodzie przedstawiona na rysunku 1.



Rys. 4. Naturalny cykl obiegu fosforu w przyrodzie

Źródło: Wzorek 2003

Do źródeł antropogenicznych naruszających naturalny obieg fosforu można zaliczyć między innymi [9, 34]:

- nawozy naturalne
- nawozy sztuczne
- pasze
- chemia użytkowa
- przemysł, zarówno wydobywczy jak i związany z produkcją nawozów mineralnych
- ścieki i osady ściekowe
- inne odpady wytwarzane przez człowieka

Zwiększenie ilości fosforu, wprowadzanego do środowiska przez człowieka, jest najbardziej odczuwalne przez środowisko wodne, gdzie powoduje on zjawisko eutrofizacji. Do głównych źródeł przedostawania się związków fosforu do wód powierzchniowych można zaliczyć[9, 21]:

- ścieki komunalne i przemysłowe
- nawozy wypłukiwane z gleby
- przemysł
- zwierzęta hodowlane
- źródła naturalne takie jak erozja gleby

Głównym źródłem fosforu wykorzystywanym do produkcji nawozów są naturalne kopaliny zwane fosforytami i apatytami. Zawartość fosforu waha się w nich od 15 do 40% P_2O_5 . Największe złoża fosforytów zlokalizowane są w północnej Afryce. Ponad 80% światowych rezerw znajduje się na terenie Maroka i okupowanej przez niego Sahary Zachodniej oraz Algierii. Większe, ekonomicznie opłacalne, złoża występują w Chinach, na Bliskim Wschodzie (Syria, Jordania), w RPA, USA i Rosji. Mniejsze złoża występują w Brazylii i Australii[1,6,20]. Na rysunku 2 przedstawiono miejsca występowania złóż fosforytów.



Rys. 5. rozmieszczenie światowych złóż fosforytów

Źródło: Zapata, Roy 2004

Pomimo dużych zasobów fosforu w skorupie ziemskiej tylko ich część nadaje się obecnie do przemysłowego wykorzystania. Głównymi czynnikami decydującymi o możliwości pozyskiwania fosforu są: możliwość zastosowania odpowiedniej technologii wydobywczej, koszty wydobycia surowca oraz koszty jego przetworzenia, zawartość fosforu w minerałach. Złoża spełniające powyższe kryteria noszą

miano rezerw natomiast złoża, które na dzień dzisiejszy są nie opłacalne ekonomicznie lub wymagają dużych inwestycji są określane jako rezerwy potencjalne. Suma rezerw i rezerw potencjalnych wraz z pozostałymi złożami mineralnymi określa się mianem zasobów[2, 28].

Znaczenie gospodarcze posiadają :

- złoża pochodzenia wulkanicznego którego głównym minerałem jest fluoroapatyt $Ca_{10}(PO_4)_6(F, OH)_2$, złoża te stanowią około 13% światowych zasobów
- złoża pochodzenia osadowego którego głównym minerałem jest frankolit $Ca_{10}(PO_4)_{6-x}(CO_3)_x(F, OH)_{2+x}$, złoża te stanowią około 87% światowych zasobów

Znaczne pokłady złóż fosforytów odkryto w szelfach kontynentalnych oraz w osadach morskich, niestety na chwilę obecną nie ma opracowanej odpowiedniej technologii ich wydobycia, bądź złoża te są nie opłacalne ekonomicznie. [27]

Obecnie krajami przodującymi w wydobyciu fosforytów są Chiny, Maroko i USA które łącznie stanowią 65% światowego wydobycia.[29, 11] W tabeli 1 przedstawiono ilość wydobywanych fosforytów na świecie w latach 2000-2012, natomiast w tabeli 2 ilość produkowanych nawozów fosforowych w latach 2002-2013.

Tabela 5. Światowe wydobycie Fosforytów w latach 2000-2012

K R A J E	2000	2005	2010	2011	2012
	w tysiącach ton				
Australia	225	550	-	-	-
Algieria	265	1 004	1 525	1 287	1 250
Brazylia	2 421	4 331	4 977	6 799	7 852
Chiny	5 820	9 130	-	-	-
Egipt	317	276	1 393	2 563	-
Izrael	1 305	880	-	-	-
Jordania	1 824	6 375	6 529	-	-
Maroko	19 658	28 119	-	-	-
Meksyk	1 052	0	1 507	1 691	1 725
Rep. Pd. Afryki	1 090	1 000	-	-	-
Rosja	4 265	4 302	4 194	3 976	3 978
Senegal	2 037	1 451	1 079	-	-
Stany Zjednoczone	11 200	10 300	7 400	-	-
Syria	2 163	2 925	-	-	-
Togo	1 387	1 021	695	866	1 159
Tunezja	2 407	8 220	-	-	-

Źródło: GUS, Rocznik statystyki między narodowej 2015, Warszawa 2015.

Tabela 6. Produkcja nawozów fosforowych na świecie latach 2002-2013

K R A J E	2002	2005	2010	2011	2012	2013
	w tysiącach ton					
Ś W I A T	34 398	38 144	43 887	47 163	47 443	45 642
w tym:						
Arabia Saudyjska	124	135	115	210	798	1 362
Australia	637	597	412	573	509	418
Belgia	381	371	334	348	364	292
Brazylia	1 490	1 720	2 037	2 048	2 227	2 150
Chiny	6 019	6 985	9 758	12 379	12 334	11 009
Egipt	187	253	347	375	473	390
Francja	157	575	372	284	248	219
Hiszpania	382	331	299	263	270	257
Indie	3 802	4 093	4 304	4 294	3 758	3 911
Indonezja	255	345	507	491	622	617
Izrael	267	356	457	396	333	460
Japonia	312	306	256	250	241	234
Jordania	263	302	336	364	283	275
Kanada	292	278	280	333	262	323
Korea Południowa	323	176	327	314	272	315
Litwa	344	400	421	397	366	377
Maroko	1 148	1 042	1 840	2 020	2 391	2 004
Meksyk	115	80	548	548	494	523
Norwegia	270	272	278	290	444	335
P o l s k a	527	596	486	538	474	372
Pakistan	111	344	411	431	409	441
Rosja	2 513	2 766	2 577	2 343	2 158	1 989
Stany Zjednoczone	10 392	11 439	13 170	13 700	14 045	13 761
Tunezja	968	918	934	790	533	625
Turcja	311	406	531	454	442	439
Wietnam	189	249	195	205	226	248
Włochy	116	-	473	344	376	373

Źródło: GUS, Rocznik statystyki między narodowej 2015, Warszawa 2015.

METODY OZNACZANIA SPECJACJI FOSFORU

Obecnie oprócz zawartości fosforu ogólnego w ściekach i różnych odpadach oznacza się także jego frakcje celem oszacowania dostępności tego składnika dla organizmów żywych. Ponieważ fosfor występuje w ściekach pod różnymi postaciami, konieczne jest przeprowadzenie związków fosforu w ortofosforany. W tym celu stosuje się mineralizację z nadtlenodwusiarczaniem potasu lub mineralizację kwasem azotowym i kwasem siarkowym. W celu oceny ilościowego udziału różnych form fosforu powszechnie stosowana jest metodyka według Goltermana. Metoda ta polega na ekstrakcji osadu ściekowego lub popiołu z termicznego przekształcania osadu, ekstrahentami o zróżnicowanym działaniu tab. 3. Metodykę tą można także zastosować do oceny zawartości biodostępnego fosforu zawartego w popiołach z termicznego przekształcania biomasy.[23,36]

Tabela 7. Procedura ekstrakcji osadu ściekowego wg Goltermana

Stopień i czas ekstrakcji	Ekstrahent	Frakcja
I 4 h	0,05M Ca-EDTA	Fosfor związany z tlenkami i hydroksytlenkami żelaza glinu i manganu
II 18 h	0,1M Na-EDTA	Fosfor związany z węglanami
III 2 h	0,5 M H ₂ SO ₄	Fosfor występujący w rozpuszczalnych połączeniach z materiał organiczną
IV 2 h	2 M NaOH	Fosfor związany z glinokrzemianami oraz zawarty w materii organicznej w postaci połączeń nieulegających działaniu kwasu siarkowego w III stopniu ekstrakcji

Źródło: Golterman 1996

Drugą, nieco bardziej skomplikowaną metodą ekstrakcji sekwencyjnej jest 5-stopniowa ekstrakcja, opracowana przez Lukkari tab. 4. Ekstrahenty pozwalają na wydzielenie także frakcji fosforu ruchomego, a spalanie przed V stopniem ekstrakcji pozwala na wymycie fosforu związanego z substancją organiczną niewrażliwą na działanie ekstrahentów, stosowanych w stopniach I-IV [37].

Tabela 8. Procedura ekstrakcji osadu wg Lukkari

Stopień i czas ekstrakcji	Ekstrahent	Frakcja
I 1 h	0,46 M NaCl	Fosfor ruchomy, pierwotnie zawarty w wodzie interstycjalnej oraz związany z łatwo rozpuszczalną materią organiczną
II 1 h	0,11 M Na ₂ S ₂ O ₄ buforowany 0,11 M NaHCO ₃	Fosfor związany z tlenkami i hydroksytlenkami żelaza lub manganu
III 18 h	0,1 M NaOH	Fosfor występujący w połączeniach z glinem i niezredukowanymi związkami żelaza oraz materią organiczną
IV 1 h	0,5 M HCl	Fosfor apatytowy i związany z innymi związkami nieorganicznymi
Spalanie 2 h	550 °C	-
V	1 M HCl	Pozostały fosfor organiczny

Źródło: Lukkari2007

W praktyce gleboznawczej stosowana jest także ekstrakcja metodą Hedleya z zastosowaniem żywicy jonowymiennej tab. 5 [38].

Tabela 9. Ekstrakcja metodą Hedleya

Frakcja	Roztwór ekstrakcyjny	Charakterystyka
F1 P-H ₂ O	woda redestylowana	P aktywny – labilne formy fosforu w roztworze glebowym
F2 P-Dowex	10% NaHCO ₃ + Dowex (żywica jonowymienna)	Łatwo dostępne dla roślin rozpuszczalne związki fosforu
F3 P-NaHCO ₃	0,5 mol NaHCO ₃ dm ⁻³	Wymienne i luźno zasorbowane związki fosforu
F4 P-NaOH	0,1 mol NaOH dm ⁻³	Związki fosforu związane z hydroksytlenkami żelaza, glinu i materią organiczną
F5 P-H ₂ SO ₄	1 mol H ₂ SO ₄ dm ⁻³	trudno rozpuszczalne związki fosforu – apatyty

Źródło: Cross, Schesinger 1995

Odzyskiwania fosforu ze ścieków

Fosfor do ścieków wprowadzany jest wraz z detergentami, odchodami bytowymi, odchodami hodowlanymi oraz z odpadami z przemysłu.

Formy fosforu występujące w ściekach:

- Ortofosforany ($H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-})
- Polifosforany ($H_2P_2O_7^{2-}$, $HP_2O_7^{3-}$, $P_2O_7^{4-}$, $H_2P_2O_{10}^{3-}$, $HP_3O_{10}^{4-}$)
- Meta fosforany ($HP_3O_9^{2-}$, $P_3O_9^{3-}$)
- Fosforany organiczne (fosfolipidy, fosfoamidy, nukleotydy, fosforany cukrów)

Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 18 Listopada 2014r. fosfor, ze względu na swoje właściwości biogenne, musi być usuwany ze ścieków nim trafią one do odbiornika. Obecnie fosfor usuwany jest ze ścieków metodami biologicznymi, przy wykorzystaniu takich bakterii jak np. *Acinetobacter*, *Moraxella-Mima* lub *Aeromonas* i *Pseudomonas Spp.*, oraz metodami chemicznymi polegającymi na strąceniu jonów ortofosforanowych a także metodami łączonymi czyli biologiczno-chemicznymi.[7,8,13] W większości dużych oczyszczalni do usuwania fosforu preferowane jest używanie metod strącających polegających na dawkowaniu do ścieków soli żelaza lub glinu takich jak $FeCl_3$, $FeSO_4$ i $Al_2(SO_4)_3$ lub dawkowania wapnia, np. w postaci mleka wapiennego. Ilość oczyszczanych ścieków w Polsce w ostatnich latach utrzymuje się na stałym poziomie około 9000 hm³ rocznie. Zmiany nastąpiły głównie w sposobie oczyszczania ścieków gdzie widoczny jest większy nacisk na usuwanie substancji biogenych czyli azotu i fosforu. [12,18] Ilość ścieków powstających w Polsce w latach 2000-2015 i sposoby ich oczyszczania przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 10. Ilość ścieków komunalnych i przemysłowych wytwarzanych w Polsce w latach 2000-2015

WYSZCZEGÓLNIENIE	2000	2005	2010	2014	2015
	hm ³				
O G Ó Ł E M	9 160,70	8 981,50	9 216,80	9 019,50	8 827,80
Przemysłowe (a)	7 666,70	7 707,90	7 919,00	7 781,40	7 569,50
w tym wody chłodnicze	6 659,20	6 866,40	6 907,40	6 895,50	6 705,70
Komunalne	1 494,00	1 273,60	1 297,80	1 238,10	1 258,40
Ścieki wymagające oczyszczania	2 501,50	2 115,10	2 309,40	2 124,00	2 122,10

oczyszczane	2 200,20	1 929,40	2 133,70	2 011,20	2 015,10
mechanicznie	732,70	576,10	615,70	514,30	510,40
chemicznie (b)	131,20	109,0 ^b	121,8 ^b	92,1 ^b	87,0 ^b
biologicznie	875,90	501,80	361,80	331,80	328,20
z podwyższonym usuwaniem biogenów	460,40	742,50	1 034,40	1 073,00	1 089,40
nieoczyszczane	301,30	185,70	175,70	112,80	107,00
odprowadzone:					
bezpośrednio z zakładów przemysłowych	50,80	52,10	120,30	111,30	102,90
siecią kanalizacyjną	250,50	133,60	55,40	1,50	4,10
(a) Łącznie z wodami chłodniczymi i zanieczyszczonymi wodami z odwadniania zakładów górniczych oraz obiektów budowlanych.					
(b) Dotyczy ścieków przemysłowych.					

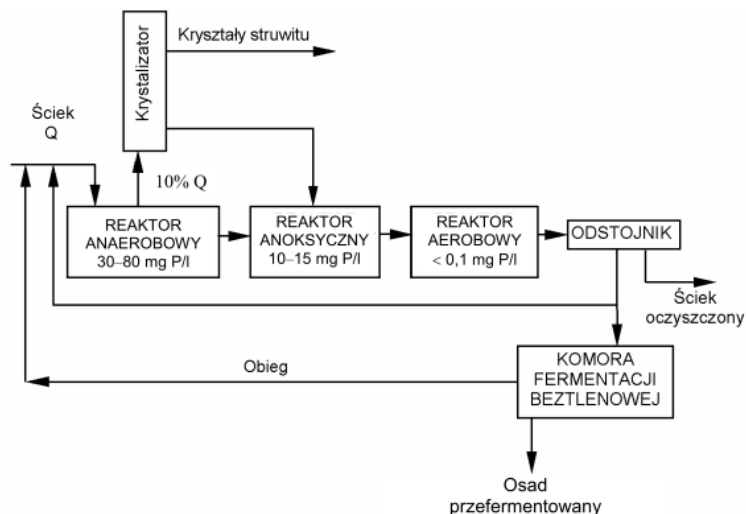
Źródło: GUS, Ochrona środowiska 2015, Warszawa 2015.

Procesy usuwania fosforu ze ścieków są tak jakby równocześnie metodami jego odzyskiwania gdyż w obydwu przypadkach konieczne jest użycie środka strącającego. W zależności od stosowanych czynników strącających możliwe jest wytwarzanie produktów użytecznych takich jak fosforany wapnia czy struwit.[22]Istnieje wiele metod odzysku fosforu ze ścieków takich jak:

- proces BARDENPHO
- metoda DHV Crystalactor
- proces KURITA
- system Sydney Water Bard
- proces CSIR
- proces PhosnixUnitika
- proces OFMSW i BRN
- proces REM-NUT

Jedną z najlepszych form fosforu, do celów nawozowych, jaką można uzyskać ze ścieków jest struwit. Jest to fosforan amonowo-magnezowy o wzorze $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ zawierający 9,9% Mg, 21,62% P, 5,71% N. Wytrącanie struwituniesie ze sobą problemy eksploatacyjne gdyż powoduje on częste zarastanie instalacji. [24]

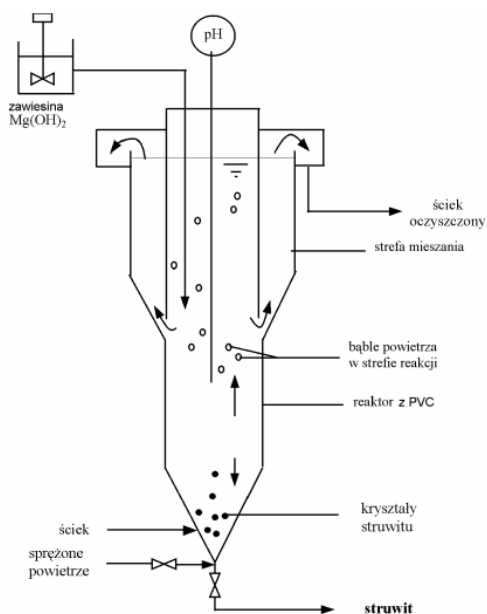
Istnieje kilka metod stosowanych na skalę przemysłową umożliwiających odzyskiwanie fosforu w postaci struwitu tak jak na przykład proces CSIR opracowany w Republice Południowej Afryki. Proces krystalizacji przebiega w złożu fluidalnym, przy pH poniżej 8. Jako zarodków do powstawania struwitu używa się łupków i koksików czyli popiołów lotnych a korekcję pH prowadzi się poprzez dawkowanie NaOH. Całkowity schemat procesu CSIR przedstawiono na rysunku 3. [16,32]



Rys. 3. Schemat procesu CSIR

Źródło: [16,32]

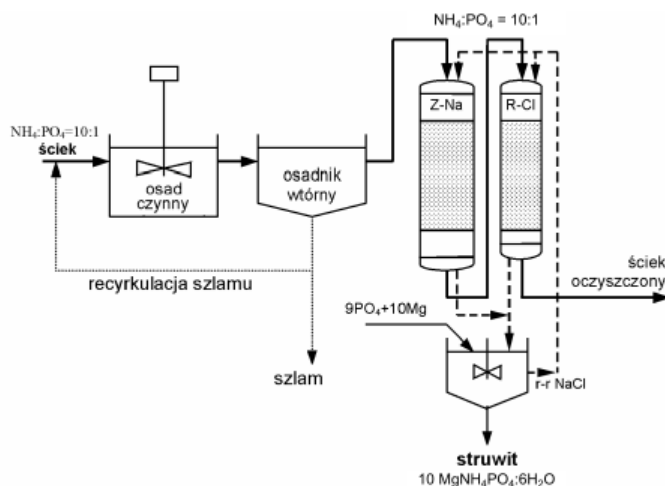
Kolejną metodą stosowaną na świecie jest trójstopniowy proces PhosnixUnitika. Struwit wytwarzany jest w zasilanym powietrzem reaktorze fluidalnym do którego dodawane są jony Mg^{2+} w postaci chlorku magnezu. Ważne jest aby stosunek molowy Mg: P było utrzymywane na poziomie 1 do 1,3 a pH mieściło się od 8,5 do 9. Do korekcji odczynu pH stosuje się podobnie jak w procesie CSIR NaOH, aczkolwiek prowadzone są prace nad możliwością zastąpienia go $Mg(OH)_2$ w celu jednoczesnego dostarczania jonów Mg^{2+} do reaktora i regulacji odczynu. Jako wypełnienie i załóżek do krystalizacji stosuje się 1mm struwitu, który poprzez napowietrzanie utrzymywany jest w postaci zawiesiny. Czas przebywania ścieków w reaktorze wynosi od 1 do 2 godzin i pozwala na 95% redukcję fosforu. Schemat reaktora przedstawiono na rysunku 4. [25,30]



Rys. 4. Schemat reaktora PhosnixUnitika

Źródło: [25,30]

Ciekawym sposobem usuwania ze ścieków fosforu i otrzymywania struwitu jest proces REM-NUT oraz jego modyfikacja przy wykorzystaniu wymiany jonowej. Na rysunku 5 przedstawiono klasyczny schemat procesu REM-NUT natomiast na rysunku 6 schemat procesu zmodyfikowanego.

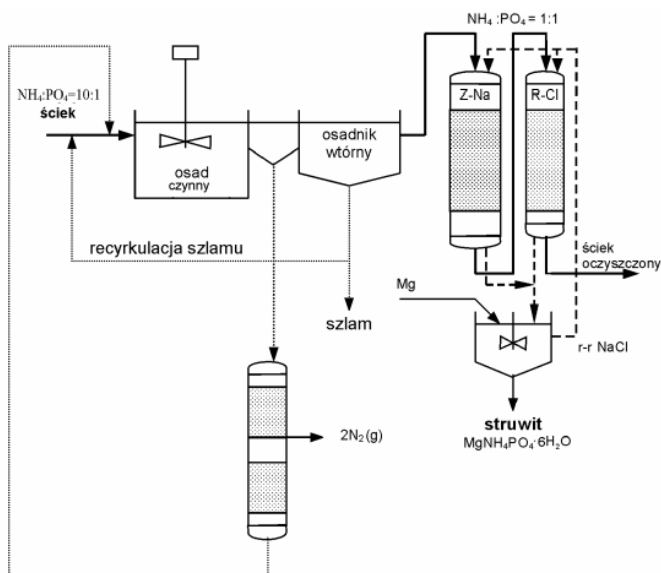


Rys. 5. Schemat procesu REM-NUT

Źródło: [15,31]

Metoda oparta jest na dwu stopniowej wymianie jonowej gdzie jony fosforanowe usuwane są na anionicie, a na kationicie zachodzi redukcja jonów amonowych. W celu zapewnienia równoczesnego usuwania fosforu i azotu oraz prawidłowej krystalizacji struwitu konieczne jest zapewnienie stosunku azotu do fosforu 5:1, co zmusza do dodawania związków fosforu do układu i przyczynia się do pogorszenia wskaźników ekonomicznych całego procesu. Jako produkt końcowy otrzymuje się 92,7% $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,3% $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i 7% związków organicznych.[26]

Zmodyfikowany proces REM-NUT polega na wcześniejszym usuwaniu azotu w reaktorze z osadem czynnym dzięki czemu stosunek azotu do fosforu w ściekach kierowanych na wymienniki jonowe wynosi 1:1. Dodatkowo azot może być usuwany w wyniku absorpcji na złożu wypełnionym zeolitem.



Rys. 6. Schemat zmodyfikowanego procesu REM-NUT

Źródło: [26]

Jedną z najbardziej znanych metod krystalizacji fosforanów wapnia jest metoda DHV Crystalactor. Nośnikiem potrzebnym do wytworzenia się kryształów fosforanu wapnia są ziarenka piasku o uziarnieniu 0,1-0,6mm. Cały proces prowadzony jest w krystalizatorze fluidalnym przy pH w zakresie 10-10,5. Drugą popularną metodą, podobną ze względu na mechanikę prowadzenia procesu do DHV, jest metoda KURITA. Proces ten jest prowadzony w kolumnie wypełnionej złożem o uziarnieniu 0,5-1,0.

Jako wypełnienie stosuje się najczęściej fosforyt a proces wytrącania reguluje się poprzez stężenie jonów wapniowych i pH. W wyniku prowadzenia tego procesu otrzymuje się odzyskany fosfor w postaci hydroksyapatytu.

Bardzo efektywnym procesem wytrącania fosforu ze ścieków jest także proces Sydney Water Bard. Jako efekt końcowy otrzymuje się fosforan wapnia o zawartości fosforu w granicach od 5 do 18%. Pierwszym etapem jest dekarbonizacja prowadzona poprzez napowietrzanie ścieków którą są wcześniej zakwaszane kwasem siarkowym. Następnie alkalizuje się jej do wartości pH 8-9,5 i dodaje jony wapniowe w postaci gipsu do reaktora przepływowego w którym zachodzi strącanie fosforanów wapnia w wyniku kontaktu ścieków z wypełnieniem które stanowi tlenek magnezu. [24,35]

Odzyskiwanie fosforu z osadów ściekowych

Osady ściekowe są produktem odpadowym powstającym w procesie oczyszczania ścieków. Ilość wytwarzanych osadów zależy od liczby równoważnych mieszkańców (LRM) obsługiwanych przez oczyszczalnię ścieków oraz zastosowanych rozwiązań technologicznych oczyszczania ścieków i przeróbki osadów. W Polsce na przestrzeni ostatniego kilku lat obserwuje się zwiększanie ilości wytwarzanych osadów ściekowych natomiast maleje ilość osadów składowanych na oczyszczalniach ścieków co świadczy o polepszeniu się metod ich zagospodarowania. Ilość osadów ściekowych wytwarzanych w Polsce w latach 2000-2015 przedstawiono w tabeli 7. [5,10,14]

Tabela 11. Ilość wytwarzanych osadów ściekowych w Polsce oraz ich zagospodarowanie na przestrzeni lat 2000-2015

WYSZCZEGÓLNIENIE	2000	2005	2010	2014	2015
	w tys. ton suchej masy				
Osady wytworzone w ciągu roku ogółem	1063,1	1124,4	895,1	967,4	951,5
w tym:					
stosowane w rolnictwie ^a	-	98,2	136,9	128,2	126,6
stosowane do rekultywacji terenów, w tym gruntów na cele rolne	-	324,9	150,4	117,0	31,3
stosowane do uprawy roślin przeznaczonych do produkcji kompostu	28,1	29,6	31,3	48,0	48,2
przekształcone termicznie	34,1	37,4	66,4	164,4	165,4
składowane	474,5	399,1	165,9	135,2	131,5
<u>Osady nagromadzone na terenie oczyszczalni ^b – stan w końcu roku ...</u>	-	9342,8	6450,5	6506,9	6483,9
Z OCZYSZCZALNI PRZEMYSŁOWYCH					

Osady wytworzone w ciągu roku ogółem	703,3	638,2	368,4	411,4	383,5
w tym:					
stosowane w rolnictwie ^a	-	32,3	27,5	20,9	19,1
stosowane do rekultywacji terenów, w tym gruntów na cele rolne	-	204,4	96,2	95,0	12,1
stosowane do uprawy roślin przeznaczonych do produkcji kompostu	2,5	2,2	0,4	1,7	1,7
przekształcone termicznie	28,2	31,1	46,6	80,2	86,1
składowane	322,9	248,4	107,0	103,7	91,0
<u>Osady nagromadzone na terenie oczyszczalni ^b – stan w końcu roku...</u>	-	8560,1	6118,1	6280,9	6237,0
Z OCZYSZCZALNI KOMUNALNYCH					
Osady wytworzone w ciągu roku ogółem	359,8	486,1	526,7	556,0	568,0
w tym:					
stosowane w rolnictwie ^a	-	66,0	109,3	107,2	107,5
stosowane do rekultywacji terenów, w tym gruntów na cele rolne	-	120,6	54,3	22,0	19,2
stosowane do uprawy roślin przeznaczonych do produkcji kompostu	25,5	27,4	30,9	46,3	47,1
przekształcone termicznie	5,9	6,2	19,8	84,2	79,3
składowane	151,6	150,7	58,9	31,5	40,5
<u>Osady nagromadzone na terenie oczyszczalni ^b – stan w końcu roku...</u>	675,0	782,7	332,4	226,0	246,9
^a Rozumianym jako uprawa wszystkich płodów rolnych wprowadzanych do obrotu handlowego, włączając w to uprawy przeznaczone do produkcji pasz. ^b Na składowiskach.					

Źródło: GUS, Ochrona środowiska 2015, Warszawa 2015.

W tabeli 8 przedstawiono natomiast prognozę ilości wytwarzanych osadów ściekowych w najbliższych latach które, według założeń będą systematycznie wzrastać[40].

Tabela 12. Planowana ilość wytwarzanych osadów komunalnych w latach 2011-2022

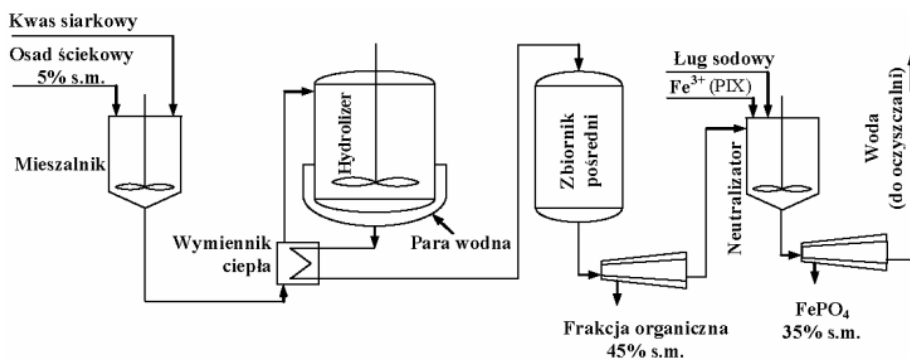
rok	Masa wytworzonych komunalnych osadów ściekowych (tys. Mg s.m.)	Masa wytworzonych komunalnych osadów ściekowych o uwodnieniu ok.. 80% (tys. Mg)
2011	621	3105
2014	651	3255
2015	662	3310
2016	682	3410
2018	726	3630
2019	731	3655
2022	746	3730

Źródło: Krajowy Plan Gospodarki Odpadami 2014 Warszawa 2010

Do najbardziej popularnych metod zagospodarowania osadów ściekowych należą:

- suszenie
- dezynfekcja
- wykorzystanie w rolnictwie
- spopielenie lub piroliza
- odzysk fosforu
- odzysk biogazu
- wykorzystanie w budownictwie
- składowanie.

Najbardziej znaną metodą odzyskiwania fosforu z osadów ściekowych jest proces KREPRO opracowany przez firmę Kemira. W procesie tym osady ściekowe są poddawane termicznej hydrolizie w środowisku kwasu siarkowego. Po wcześniejszym zagęszczeniu ścieków do około 6% suchej masy są one mieszane z kwasem siarkowym aż do uzyskania pH między 1-3. Tak przygotowana zawiesina kierowana jest do autoklawy gdzie ogrzewana się ją w temperaturze 140°C przez około 30-40 minut. Umożliwia to hydrolizę około 40% materii organicznej do postaci ciekłej oraz rozpuszczenia większości związków nieorganicznych. Następnie zawiesina jest rozdzielana w wirówkach na osad odpadowy i roztwór który jest kierowany do reaktora gdzie zostaje podniesione jego pH aż do momentu wytrącenia się ortofosforanów w postaci FePO_4 . Otrzymany osad po odwirowaniu może być używany jako biopaliwo z uwagi na fakt iż wartość opałową ma zbliżoną do zrębek drzewnych. Schemat procesu KREPRO przedstawiona na rysunku poniżej.[4,19,31]

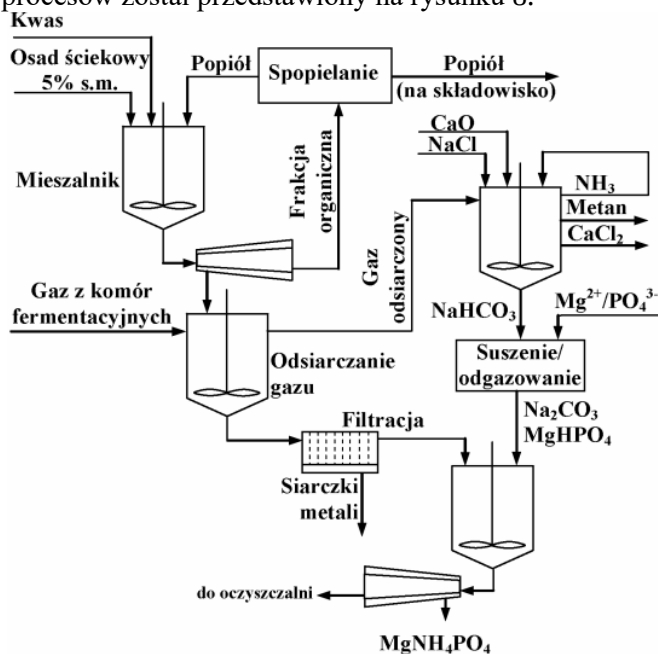


Rys. 7. Schemat procesu KREPRO

Źródło: [4,19,21]]

Proces KREPRO stał się podstawą do kilku innych metod odzysku fosforu z osadów ściekowych z których najczęściej stosowane są procesy Cambi/KREPRO oraz Kemicind. Pierwsza z nich umożliwia hydrolizę osadów ściekowych o zawartości około 20% suchej masy osadu oraz zagospodarowanie nadmiernych jonów Fe^{3+} jako koagulantu lub zawrócenie ich do neutralizatora gdzie wykorzystuje się je do wytrącania FePO_4 . Druga metoda zakłada prowadzenie hydrolizy przy obecności H_2O_2 , pH 3-4 i temperaturze około 20°C . Takie warunki umożliwiają polepszenie procesu odwadniania osadu do nawet 45% suchej masy w wyniku zapobieganiu redukcji jonów żelaza (III) do jonów żelaza (II) dzięki zastosowaniu H_2O_2 . [4,33]

Najbardziej zaawansowanym procesem odzysku fosforu jest z pewnością niemiecka technologia Seaborne umożliwiające kompleksową obróbkę osadów ściekowych połączoną z oczyszczaniem biogazu. W metodzie tej przefermentowane osady są mieszane z popiołami i poddawane działaniu kwasu siarkowego w mieszalniku gdzie następuje rozpuszczenie frakcji mineralnych w której zawarte są metale ciężkie i związki fosforu oraz hydroliza frakcji organicznej. Po odwirowaniu otrzymany roztwór kierowany jest do następnego reaktora gdzie odbywa się usunięcie jonów metali ciężkich z jednoczesnym odsiarczeniem biogazu. Po wytrąceniu jonów fosforowych w ostatnim mieszalniku następuje krystalizacja struwitu. Pełny schemat procesów został przedstawiony na rysunku 8.



Rys. 8. Schemat procesu Seaborne

Źródło: [33]

Istnieją również metody odzysku fosforu z popiołów ze spalania osadów ściekowych do których należą między innymi proces BioCon i metoda SEPHOS. W pierwszej metodzie osady ściekowe są spalane w temperaturze 850 °C w piecu rusztowym o czasie zatrzymania równym 2s. Następnie mieli się go i miesza z kwasem siarkowym do uzyskania pH około 1. Tak przygotowany roztwór kieruje się do procesu wymiany jonowej po zakończeniu której fosfor jest odzyskiwany w postaci kwasu ortofosforowego. Druga metoda dedykowana jest osadom które powstały z oczyszczania ścieków w których do strącenia wykorzystuje się jony Al^{3+} . Popioły po spalaniu osadów są ługowane kwasem siarkowym do poziomu $pH < 1,5$ a po oddzieleniu zawiesiny podnosi się je do pH 3,5 przy wykorzystaniu ługu sodowego. Po tych procesach wytrąca się fosfor w postaci fosforanu glinu wraz z większością metali ciężkich które można oddzielić poprzez podniesienie pH do poziomu 12-14. [5,8,21]

Wnioski

- Fosfor jest naturalnym, nieodnawialnym surowcem który przy dalszej, wzmożonej eksploatacji może się wyczerpać już w następnym stuleciu
- Poszukiwanie nowych alternatywnych źródeł fosforu jest kluczowym tematem badań i technologii odzyskiwania w całym świecie
- Zasady czystszej produkcji zakładają iż odpady powinny być traktowane jako źródło surowców do produkcji nowych, w pełni wartościowych wyrobów. Doskonałym przykładem są osady z oczyszczania ścieków komunalnych, będące potencjalnym źródłem związków fosforu.
- Istnieje wiele metod odzysku fosforu dla ścieków i osadów ściekowych zarówno w skali laboratoryjnej jak i przemysłowej
- Odzyskiwanie fosforu może być bardzo dobrym sposobem zagospodarowania osadów ściekowych

Literatura

- [63] Zapata F., Roy R.N. „*Use of phosphate rocks for sustainable agriculture.*”, FAO Fert. Plant Nutr. Bul. 13. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome 2004.
- [64] Korzeniowska J., Stanisławska-Głubiak, E. *Nowe trendy w wykorzystaniu fosforytów w rolnictwie* Postępy Nauk Rolniczych nr 3/2011: 57–66.
- [65] Donatello S., Tong D., Cheeseman C.R., *Production of technical-grade phosphoric acid from incinerator sewage sludge ash (ISSA)*, Waste Management 30 (2010), str. 1634–1642.
- [66] Kalembsa S., Kalembsa D., Kuziemska B., Szymankowicz B., Wiśniewska B., *Zawartość fosforu w nawozach materiałach organicznych*, Nawozy i Nawożenie, Polskie Towarzystwo Nawozowe, (IV) Nr 4 (13) Puławy 2002, str. 37–41.
- [67] Łukawska M. *Specjacja fosforu w osadach ściekowych po termicznym spalaniu*, Inżynieria i Ochrona Środowiska 2014, t. 17, nr 3, s. 433–439
- [68] Wzorek Z., *Alternatywne surowce fosforowe*, Przemysł Chemiczny 85/8-9 2006 880–88.
- [69] Bień J., Górski M., Gromiec M., Kacprzak M., Kamizela T., Kowalczyk M., Neczaj E., Pająk T., Wystalska K., *Ekspertyza, która będzie stanowić materiał bazowy do opracowania strategii postępowania z komunalnymi osadami ściekowymi na lata 2014–2020*, Częstochowa 2014.
- [70] Wzorek Z., Kowalski Z., Jodko M., Gorazda K., Ślaska A. *Badania nad odzyskiem fosforu z osadów z oczyszczania ścieków*, Przemysł Chemiczny 82/8-9 2003, str. 1066–1088.
- [71] Brett S., Guy J., Morse G.K., Lester J.N., *Phosphorus removal and recovery technologies*, Centre European Etudes des Polyphosphates E.V. Selper Publ., London 1997.
- [72] GUS, *Ochrona środowiska 2015*, Warszawa 2015.
- [73] GUS, *Rocznik statystyki międzynarodowej 2015*, Warszawa 2015.
- [74] *Krajowy Plan Gospodarki Odpadami 2014*, Monitor Polski Nr 101, Warszawa 2010.
- [75] *Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach*. Dziennik Ustaw Rzeczypospolitej Polskiej, Warszawa 8 stycznia 2013, poz. 21.
- [76] Wieremiej W., Kuziemska B., Pieniak-Lendzion K., Trębicka J., Wyrębek H., *Prawne aspekty przyrodniczego wykorzystania osadów ściekowych*, Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Przyrodniczo-Humanistycznego w Siedlcach, nr 104 2015 str. 207–218.
- [77] Cieślík B., Konieczka P., *Sewage sludge management methods. Challenges and opportunities*, Waste Management and Environmental Protection, vol. 18, issue 1 (2016), str. 15–32.

-
- [78] Hudziak G., Gorazda K., Wzorek Z., *Główne kierunki w zastosowaniu popiołów po termicznej obróbce osadów ściekowych*, Chemia czasopismo techniczne, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, 1-CH/2012 Zeszyt 16 rok 2012, str. 41-50.
- [79] Rosik-Dulewska Cz., Karwaczyńska U., Ciesielczuk T., Głowala K., *Możliwości nieprzemysłowego wykorzystania odpadów z uwzględnieniem zasad obowiązujących w ochronie środowiska*, Środkowo-Pomorskie Towarzystwo Naukowe Ochrony Środowiska, Rocznik ochrony środowiska 2009 tom 11, str. 863-874.
- [80] Bień J.B., *Osady ściekowe – teoria i praktyka*, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2002.
- [81] Aria M.M., Lakzian A., Haghnia G.H., Berenji A.R., *Effect of Thiobacillus, sulfur, and vermicompost on the water-soluble phosphorus of hard rock phosphate*, Technol2010, 101, str. 551–554.
- [82] Biswas D.R., Narayanasamy G., *Rock phosphate enriched compost: an approach to improve low-grade Indian rock phosphate*, Technol2006., 97(18), str. 2243–2251.
- [83] Cise L., Mrabet T., *World phosphate production :overview and prospects*, PhosphorusResearchBulletin15 2004, str. 21–25.
- [84] Donatello S., Tong D., Cheeseman C.R., *Production of technical grade phosphoric acid from incinerator sewage sludge ash (ISSA)*, Waste Management 30 (2010) str. 1634–1642.
- [85] Wiejak A., *Oznaczanie fosforu w ściekach*, prace instytutu techniki budowlanej - kwartalnik 2(162) 2012, str. 11-19.
- [86] Van D.P., Vuuren, Bouwman A.F., Beusen A.H.W., *Phosphorus demand for the 1970–2100 period: A scenario analysis of resource depletion*, Global Environmental Change 20 (2010), str. 428–439.
- [87] Adam C., Peplinski B., Michaelis M., Kley G., Simon F G., *Thermochemical treatment of sewage sludge ashes for phosphorus recovery*, Waste Management 2009., 29(3) str. 1122-1128.
- [88] Marti N., Pastor L., Bouzas A., Ferrer J., Seco A., *Phosphorus recovery by struvite crystallization in WWTPs: Influence of the sludge treatment line operation*, Water Research 2010, 44 (7), str. 2371-2379.
- [89] Huacheng Xu., Pinjing He., WeimeiGu., Guanzhao Wang., Liming Shao., *Recovery of phosphorus as struvite from sewage sludge ash*, Journal of Environmental Sciences, Vol 24 2012.
- [90] Weigand H., Bertau M., Hübner W., Bohndic F., Bruckert A., *RecoPhos: Full-scale fertilizer production from sewage sludge ash*, Volume 33, Issue 3, March 2013, str. 540–544.

- [91] Saeid A., Labuda M., Chojnacka K., Górecki H., *Procesy biotechnologiczne w wytwarzaniu nawozów fosforowych*, Przemysł Chemiczny 91/5 (2012), str.952-954.
- [92] Szaja A., *Phosphorus Recovery from Sewage Sludge via Pyrolysis*, Rocznik Ochrona Środowiska, Tom 15 Rok 2013, str 361–370.
- [93] Blocher Ch., Niewersch C., Melin T., *Phosphorus recovery from sewage sludge with a hybrid process of low pressure wet oxidation and nanofiltration*, Water Research, 2012, Vol. 46, str. 2009–2019.
- [94] Ciesielczuk T., Rosik Cz. , Kusza G, *Ekstrakcja fosforu z osadów ściekowych i popiołów ze spalania osadów - analiza problemu* Polish Journal for Sustainable Development ,Tom 20 (2016), str. 21-28.
- [95] Kuziemska B., Kalembasa S., *Analiza sekwencyjna związków fosforu zawartych w odpadowych materiałach organicznych*, Acta Sci. Pol., Agricultura 6(2) 2007, 47-54.
- [96] Donatello S., Cheeseman Ch R, *Recycling and recovery routes for incinerated sewage sludge ash (ISSA): A review*, Waste Management 33 (2013) str. 2328–2340.
- [97] Golterman *Hydrobiology*. 335 H.L. 1996., str. 87-95.
- [98] Lukkari K., Hartikainen H., Leivuori M., *Fractionation of sediment phosphorus revisitedI: fractionation steps and their biogeochemical basis*. Limnol 2007.Oceanogr. Methods. 5, str. 433-444.
- [99] Cross A.F., Schesinger W.H.,. *A literature review and evaluation of the Hedley fractionation: Applications to the biogeochemical cycle of soil phosphorus in natural ecosystem*. Geoderma, 1995 64, str. 197-214.
- [100] *Krajowy Plan Gospodarki Odpadami 2014*, Monitor Polski Nr 101, Warszawa 2010.