

## **Wpływ surfaktantu anionowego LAS na mobilność frakcji fosforu w osadzie czynnym w zmiennych warunkach fizyczno-chemicznych**

**Dr inż. Agnieszka Tuszyńska – Politechnika Gdańska, Wydział Inżynierii Lądowej i Środowiska**

**Dr inż. Alina Dereszewska – Akademia Morska w Gdyni, Wydział Przedsiębiorczości i Towaroznawstwa**

**Dr Stanisław Cytawa – Spółka Wodno-Ściekowa w Swarzewie**

Rozwój przemysłu oraz intensywna urbanizacja współczesnego świata stanowią największe zagrożenia dla człowieka i środowiska naturalnego. Wzrost stopnia chemicznego skażenia środowiska jest spowodowany między innymi powstającymi w różnych procesach ściekami, które zawierają szkodliwe, często silnie toksyczne substancje [1, 17, 18].

Jednym z zanieczyszczeń trafiających do oczyszczalni komunalnych wraz ze ściekami są surfaktanty. Związki te mają szerokie zastosowanie w przemyśle włókienniczym, papierniczym, kosmetycznym i farmaceutycznym oraz przy produkcji żywności, nawozów sztucznych, farb i lakierów. Ze względu na szerokie zastosowanie surfaktantów w środkach czystości stosowanych w gospodarstwach domowych, znaczne ich ilości przedostają się do ścieków komunalnych [22]. Według Shcherbakowej [14] wartość stężenia surfaktantów w typowych ściekach komunalnych zawiera się w przedziale  $5,0 \div 20,0$  mg/l, jednakże w ściekach przemysłowych mogą osiągać wartości rzędu do 300,0 mg/l. Badania Feitkenhauera [4] i Liwarskiej-Bizukoje

[10] wykazały, że wysokie wartości stężeń surfaktantów w ściekach prowadzą do zakłóceń w pracy oczyszczalni ścieków, tym samym negatywnie wpływając na morfologię kłaczków osadu czynnego. Ponadto występujące w ściekach surfaktanty zakłócają procesy nitryfikacji oraz wpływają hamująco na rozkład innych związków zawartych w środowisku. Według Caravelliego [2] i Shana [15] obecność w ściekach wysokich stężeń szeregu surfaktantów, w tym również anionowo czynnych liniowych alkilobenzenosulfonianów (LAS), może spowodować rozkład komórek bakteryjnych osadu czynnego.

W badaniach Ji i in. [8] na osadzie czynnym wykazano, że obecność anionowego surfaktantu – dodecylobenzenosulfonianu sodu – w ściekach spowodowała zakłócenia w procesie biologicznego usuwania fosforu, skutkując znacznym wzrostem uwalniania tego pierwiastka do ścieków. Jednym z obecnie powszechnie stosowanych procesów technologicznych umożliwiających uzyskanie wymaganego reżimu w ściekach oczyszczonych (zgodnie z dyrektywą 97/271/UE) jest biolo-

giczne usuwanie związków biogenych metodą osadu czynnego (proces ten jest często wspomagany strącaniem chemicznym). Fosfor wbudowywany jest głównie w biomasę komórek osadu czynnego w postaci polifosforanów wewnątrzkomórkowych, jego pozostała część czyli od około 15 do 27% strącana jest chemicznie w postaci soli metali [3, 9, 13].

W wyniku abiotycznych i biotycznych procesów część fosforu występującego w osadzie w formie związków chemicznych ulega rozpuszczeniu i uwolnieniu do cieczy nadosadowej. Według [20] oraz [19] do podstawowych czynników wpływających na ten proces należą: zawartość tlenu, odczyn i potencjał utleniająco-redukcyjny. Ważny wpływ ma również temperatura, struktura i uwodnienie osadu oraz rodzaj związków chemicznych, w jakich fosfor występuje w osadzie [5].

O trwałości deponowania fosforu w osadzie czynnym lub tempie jego uwalniania decyduje charakter wiązań chemicznych, w których ten pierwiastek występuje. Mobilność i dostępność biologiczna tych związków zależy od ich rozpuszczalności. Stąd fosfor może tworzyć połączenia (frakcje) o różnej zdolności jego uwalniania do środowiska. Masę fosforu biologicznie dostępnego można określić, stosując opracowaną przez Psennera i in. [12] metodę frakcjonowania osadów. Umożliwia ona rozróżnienie w puli fosforu zawartego w osadzie poszczególnych grup związków (frakcji) różniących się rozpuszczalnością. Formą o największej dostępności biologicznej jest fosfor luźno sorbowany na powierzchni cząstek osadu. Bardzo mobilny jest także fosfor występujący w połączeniach z żelazem. Zdaniem cytowanych autorów znacząca dostępność biologiczna, lecz nieco mniejsza niż dwóch pierwszych, jest również frakcji fosforu występującego z materią organiczną i glinem. Pozostały fosfor występuje w połączeniach z wapniem i magnezem oraz w innych, praktycznie nierozpuszczalnych, związkach o charakterze mineralnym i organicznym. Zdaniem wielu autorów biologiczna dostępność tych form fosforu, a więc ich udział w procesach wymiany między osadem a cieczą nadosadową jest znikoma [5, 21].

Badania występowania mobilnych form fosforu w osadzie mają kluczowe znaczenie przy ocenie ilości fosforu, który może być uwalniany do cieczy nadosadowej. Uwalnianie fosforu z osadu może mieć efekt zarówno negatywny, jak i pozytywny. W sytuacji, gdy stężenie związków fosforu zwiększa się w ściekach podczas procesów oczyszczania, podwyższa to koszty ich oczyszczania, może natomiast być ono pożądane w procesach odzysku. Ze względu na wyczerpujące się zasoby kopalne fosforu, poszukuje się jego nowych źródeł, jednym z nich są ścieki komunalne i osady powstające po ich oczyszczeniu [16]. Analiza zmian koncentracji poszczególnych form fosforu może być pomocna w poznaniu procesu uwalniania tego pierwiastka z osadów do ścieków.

Dotychczasowe badania mobilnych form fosforu w osadzie dotyczyły najczęściej ilościowej oceny ich występowania. Uwzględniały one między innymi zmienność występowania fosforu całkowitego w osadzie i jego biologicznie dostępnych form [5]. Zmiany ilości fosforu całkowitego zawartego w osadach są odbiciem intensywności jego uwalniania, a zmiany zawartości poszczególnych frakcji określają ich udział w procesie wymiany.

Warunki równowagi związków fosforu pomiędzy ściekami a osadem ulegają zmianie w zależności od zmiennych warunków fizyczno-chemicznych. Celem niniejszej pracy było

scharakteryzowanie rodzaju i udziału frakcji fosforu w osadzie czynnym w zmiennych warunkach środowiskowych oraz określenie wpływu obecności w ściekach surfaktantu anionowego na mobilność fosforu z frakcji. Przeprowadzona analiza stosunków ilościowych frakcji fosforu o różnej mobilności dostarczyła istotnych informacji o trwałości kumulacji i tempie uwalniania tego pierwiastka z osadu czynnego do ścieków.

## MATERIAŁ I METODYKA BADAŃ

### Odczynniki

Jako linowy anionowy surfaktant zastosowano dodecylbenzenosulfonian sodu (LAS) firmy Sigma Chemical company Ltd. Stężenie fosforanów i fosforu ogólnego oznaczono metodą kolorymetryczną z użyciem badań analitycznych firmy Merck (Spectroquant® 1,14543 oraz 1,14729). Roztwory do analizy specyacyjnej: 1M  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; 0,11M  $\text{NaHCO}_3$ ; 0,11M  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ; 1M  $\text{NaOH}$ ; 0,5M  $\text{HCl}$  przygotowano z odczynników o analitycznym stopniu czystości firmy Merck.

### Ścieki syntetyczne

W celu utrzymania prawidłowej kondycji osadu czynnego zasilono go ściekami syntetycznymi zawierającymi źródło węgla organicznego oraz pozostałych pierwiastków niezbędnych do prawidłowego funkcjonowania mikroorganizmów. W skład ścieków syntetycznych wchodziły: 800,0 mg/l skrobi; 50,0 mg/l mydła; 150,0 mg/l ekstraktu wołowego; 7,0 mg  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ /l; 30,0 mg  $\text{NaCl}$ /l; 7,0 mg  $\text{KCl}$ /l; 10,0 mg/l octanu sodu; 7,0 mg  $\text{CaCl}_2$ /l i 20,0 mg/l mocznika.

### Osad czynny

Osad czynny stosowany w eksperymentach pobrano z reaktora biologicznego w oczyszczalni ścieków w Swarzewie (województwo pomorskie) o przepływie  $Q_{sr} = 6000 \text{ m}^3/\text{d}$ . Część biologiczną oczyszczalni stanowi beztlenowo-tlenowy reaktor typu SBR. Osad czynny o objętości 15 litrów zmieszany został ze ściekami syntetycznymi o objętości 5 litrów. Objętość tak przygotowanej mieszanki podzielono na sześć porcji do sześciu serii eksperymentalnych charakteryzujących się różnymi warunkami fizyczno-chemicznymi. Pierwsze trzy serie badano w warunkach beztlenowych po trzygodzinnym mieszaniu osadu czynnego oraz osadu zawierającego LAS w różnych stężeniach. Serie oznaczono jako:

OCB – osad czynny w warunkach beztlenowych,

OCBL<sub>10</sub> – osad czynny w warunkach beztlenowych z dodatkiem LAS w stężeniu 10,0 mg/l,

OCBL<sub>100</sub> – osad czynny w warunkach beztlenowych z dodatkiem LAS w stężeniu 100,0 mg/l.

Osad czynny po fazie beztlenowej napowietrzano przez kolejne 3 godziny, utrzymując wartość stężenia tlenu na poziomie 3,0 mg  $\text{O}_2$ /l, a następnie po całym 6-godzinnym cyklu pobrano próbki osadów do oznaczeń. Serie oznaczono jako:

**Tabl. 1. Charakterystyka analizowanych osadów**

Parametr	Osad czynny					
	OCB	OCBL <sub>10</sub>	OCBL <sub>100</sub>	OCT	OCTL <sub>10</sub>	OCTL <sub>100</sub>
Tlen [mgO <sub>2</sub> /l]	0	0	0	4,9	5,1	5,4
Odczyn [pH]	6,9	7,0	6,9	6,9	7,1	7,1
Temperatura [°C]	18,2	18,5	18,3	18,2	18,5	18,7

OCT – osad czynny w warunkach tlenowych,

OCTL<sub>10</sub> – osad czynny w warunkach tlenowych z dodatkiem LAS w stężeniu 10,0 mg/l,

OCTL<sub>100</sub> – osad czynny w warunkach tlenowych z dodatkiem LAS w stężeniu 100,0 mg/l.

Charakterystykę analizowanych osadów podano w tabl. 1.

### Metodyka badań

W celu scharakteryzowania rodzaju i udziału frakcji fosforu w analizowanych osadach podczas zmiennych warunków środowiskowych wykonano oznaczenia fosforu: luźno związanego (NH<sub>4</sub>Cl-P), występującego w połączeniach z żelazem (Fe-P), z materią organiczną (NaOH-P), w połączeniach z wapniem i magnezem (HCl-P) oraz pozostałego (Res.-P) zgodnie ze schematem frakcjonowania zaproponowanym przez Psennera i in. [12]. Dla każdej serii eksperymentalnej odpowiednio z osadem: OCB, OCBL<sub>10</sub>, OCBL<sub>100</sub>, OCT, OCTL<sub>10</sub>, OCTL<sub>100</sub> pobrano 50 ml osadów. Fosfor luźno związany ekstrahowano przez okres jednej godziny 1M roztworem NH<sub>4</sub>Cl, występujący w połączeniach z żelazem mieszaniną 0,11M NaHCO<sub>3</sub> i 0,11M Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (w stosunku 1:1) przez okres dwóch godzin. Fosfor związany z materią organiczną i glinem ekstrahowano przez okres osiemnastu godzin 1M roztworem NaOH, a występujący w połączeniach z wapniem i magnezem 0,5M HCl, także przez okres osiemnastu godzin. Po każdym etapie ekstrakcji próbkę wirowano i zlewano roztwór z nad osadu. Pozostały osad zalewano następnym w kolejności odczynnikami. Roztwór uzyskany po każdym etapie ekstrakcji zobojętniano i oznaczano w nim zawartość fosforu metodą molibdenianową. Fosfor pozostały w osadzie po czwartym etapie ekstrakcji, tj. frakcję Res.-P oznaczano, spalając próbkę w kwasie nadchlorowym.

Stężenie fosforanów w cieczy nadosadowej oznaczono metodą spektrofotometryczną za pomocą spektrofotometru Spectrouquant Vega 400 firmy Merck z wykorzystaniem kwasu wana-domolibdenowego.

Oznaczenia stężeń zanieczyszczeń prowadzono zgodnie z obowiązującymi polskimi normami [23] i wskazówkami podanymi przez Hermanowicza i in. [6].

Do opracowania uzyskanych wyników wykorzystano program Excel. Wyniki poddano analizie statystycznej w zakresie korelacji prostej. Do obliczeń wykorzystano moduły programu Statistica Pl.

## WYNIKI BADAŃ I Dyskusja

### Frakcje fosforu i wpływ surfaktantu anionowego na ich mobilność w osadzie czynnym

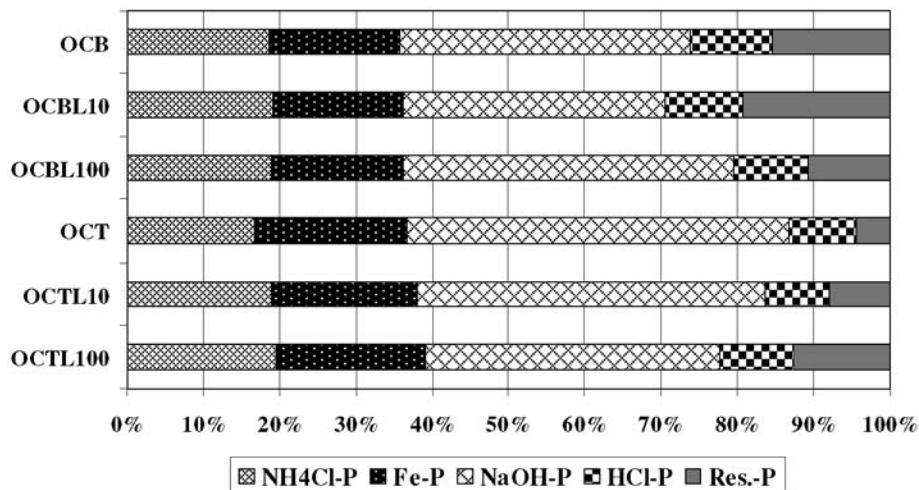
Przeprowadzono specjację fosforu dla 6 serii pomiarowych różniących się warunkami, w jakich przetrzymywano osad czynny. Do 3 serii w warunkach beztlenowych pobrano osad czynny z dodatkiem surfaktantu w stężeniach 10 i 100 mg/l (OCBL<sub>10</sub> i OCBL<sub>100</sub>) i osad bez surfaktantu (OCB). Kolejne trzy serie badań wykonano w osadzie czynnym pobranym w warunkach tlenowych bez i z dodatkiem surfaktantu w tych samych stężeniach (OCT, OCTL<sub>10</sub> i OCTL<sub>100</sub>). Wartości stężeń fosforu we frakcjach: NH<sub>4</sub>Cl-P, Fe-P, NaOH-P, HCl-P i Res.-P wraz z odchyleniami standardowymi zestawiono w tabl. 2. Na rys. 1 przedstawiono udział procentowy frakcji w analizowanych osadach.

Dominującą formą fosforu we wszystkich analizowanych osadach była frakcja związana z materią organiczną (tabl. 2). Według Psennera i in. [12] jest to frakcja bardzo mobilna i dostępna biologicznie. Frakcja ta stanowiła 34,4 ÷ 50,2% fosforu całkowitego zawartego w osadach (rys. 1). Dla tej frakcji zaobserwowano największe zmiany w zależności od procesu jakiego poddano osad czynny. W osadzie czynnym beztlenowym średnia zawartość fosforu we frakcji z materią organiczną wynosiła 13,72 ± 1,31 mgP/g<sub>s.m.</sub>, a najwyższą zawartość fosforu stwierdzono w osadzie OCBL<sub>100</sub> 15,18 ± 0,91 mgP/g<sub>s.m.</sub>, natomiast w osadzie OCBL<sub>10</sub> wartość była niższa i wynosiła 12,9 ± 1,11 mgP/g<sub>s.m.</sub> W warunkach tlenowych zawartość fosforu w tej frakcji w osadzie OCT wzrosła w porównaniu z osadem OCB o 12,2% i wynosiła 17,77 ± 1,22 mgP/g<sub>s.m.</sub>

**Tabl. 2. Zawartość fosforu w poszczególnych frakcjach w analizowanych osadach [mg/g<sub>s.m.</sub>]**

Osad czynny	Frakcje fosforu w osadzie czynnym $\Sigma X/N \pm \sigma$				
	NH <sub>4</sub> Cl-P	Fe-P	NaOH-P	HCl-P	Res.-P
OCB	6,43 ± 1,11	6,57 ± 0,13	13,72 ± 1,31	2,41 ± 0,11	4,78 ± 0,31
OCT	6,18 ± 0,92	7,37 ± 0,43	17,77 ± 1,22	2,12 ± 0,11	4,61 ± 0,22
OCBL <sub>10</sub>	6,54 ± 0,22	6,22 ± 0,70	12,90 ± 1,11	2,31 ± 0,11	4,45 ± 0,17
OCTL <sub>10</sub>	7,41 ± 1,10	7,44 ± 0,71	16,10 ± 1,07	2,29 ± 0,12	4,45 ± 0,24
OCBL <sub>100</sub>	6,55 ± 0,67	6,43 ± 0,15	15,18 ± 0,91	2,41 ± 0,21	4,91 ± 0,19
OCTL <sub>100</sub>	6,77 ± 0,82	7,10 ± 0,28	13,07 ± 1,18	2,38 ± 0,22	4,53 ± 0,23

$\Sigma X$  – suma pomiarów,  $N$  – liczba pomiarów,  $N = 5$ ,  $\sigma$  – odchylenie standardowe



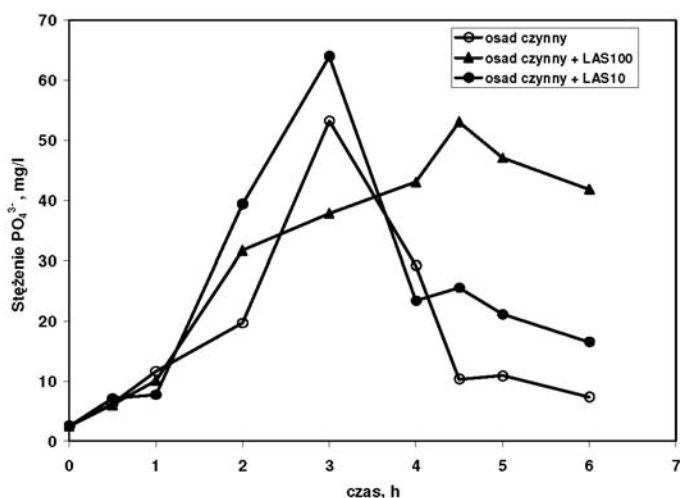
Rys. 1. Udział procentowy frakcji fosforu w analizowanych osadach

Oznacza to, że w fazie tlenowej osad charakteryzował się wysoką zdolnością magazynowania fosforu w połączeniach z materią organiczną. Zjawisko to można wyjaśnić procesami uwalniania zachodzącymi w warunkach beztlenowych i magazynowania przy dużej obecności tlenu związków fosforu ze ścieków przez bakterie z rodziny Acinetobacter [7, 9, 11]. Po dodaniu surfaktantu do osadów magazynowanie związków fosforu w komórkach bakteryjnych uległo obniżeniu, gdyż średnia zawartość frakcji NaOH-P była niższa niż w osadzie OCT i wynosiła odpowiednio:  $16,10 \pm 1,07$  mgP/g<sub>s.m.</sub> dla OCTL<sub>10</sub> i  $13,07 \pm 1,18$  dla OCTL<sub>100</sub> mgP/g<sub>s.m.</sub> (tabl. 2). Według Ji i in. [8] dodatek LAS promuje procesy hydrolizy osadu czynnego, prowadząc do częściowego rozkładu jego komórek. Fosforany zawarte w komórkach oraz w zewnątrzkomórkowych substancjach polimerowych (EPS) wypłukiwane są do cieczy nadosadowej. Autorzy niniejszej pracy przypuszczają, że zjawisko uszkodzenia komórek bakteryjnych przyczyniło się do zachwiania procesu magazynowania fosforu w warunkach tlenowych. Dowód stanowiła wyższa wartość stężenia fosforanów w cieczy nadosadowej z osadów OCTL<sub>10</sub> i OCTL<sub>100</sub> w porównaniu z osadem OCT (rys. 2).

Kolejną pod względem ilościowym formą fosforu w analizowanych osadach była frakcja fosforu luźno zabsorbowanego na powierzchni cząstek osadu. Według Psennera i in. [12] charakteryzuje się ona największą mobilnością, a jej procentowy udział w fosforze całkowitym mieścił się w przedziale  $16,7 \div 19,5\%$  (rys. 1). Dodatek LAS do osadu poprawił proces sorpcji fosforu w osadzie czynnym. Zarówno w fazie beztlenowej, jak i po natlenieniu zawartość pierwiastka sorbowanego w osadzie czynnym wzrosła średnio o 3,0% w porównaniu z osadem czynnym bez surfaktantu.

Również do mobilnych i dostępnych biologicznie zalicza się wiązania fosforu z żelazem [19, 20]. Znaczną zawartość tej frakcji w osadzie tłumaczyć należy chemicznym strącaniem fosforu siarczanem żelaza w oczyszczalni ścieków. W analizowanych osadach udział procentowy fosforu w tej frakcji był zbliżony do udziału frakcji NH<sub>4</sub>Cl-P i zmieniał się od 16,6 do 18,6% (rys. 1). W osadzie OCB zawartość średnia frakcji fosforu związanego z żelazem wynosiła  $6,57 \pm 0,13$  mgP/g<sub>s.m.</sub> i stanowiła 17,0% udziału w fosforze całkowitym. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono ponadto, że podczas fazy beztlenowej obecność surfaktantu w różnych stężeniach w osadach nie wpływała na intensywniejsze uwalnianie fosforu z tej frakcji, ponieważ jej udział w osadach OCBL<sub>10</sub> i OCBL<sub>100</sub> był zbliżony i wynosił około 17,0% (rys. 1). Po fazie napowietrzania we wszystkich osadach zawartość fosforu we frakcji z żelazem wzrosła i wynosiła odpowiednio:  $7,37 \pm 0,43$  dla OCT;  $7,44 \pm 0,71$  dla OCTL<sub>10</sub> i  $7,10 \pm 0,28$  mgP/g<sub>s.m.</sub> dla OCTL<sub>100</sub>. Wysoka wartość stężenia surfaktantu w osadzie spowodowała, że kumulacja fosforu związanego z żelazem była nieznacznie mniejsza. Obniżenie zawartości frakcji Fe-P w beztlenowym osadzie czynnym w stosunku do warunków tlenowych świadczyło o uwalnianiu tego pierwiastka z osadów (rys. 2). Według Uhlmana i in. [19] oraz Gonzaleza i in. [5] intensywne uwalnianie fosforu zachodzi przy niskich stężeniach tlenu i jest związane z cyklem fosforo-żelazowym. Warunki beztlenowe przyczyniły się do redukcji Fe<sup>3+</sup> do Fe<sup>2+</sup> i tym samym do rozpuszczenia kompleksów Fe-P i ponownego uwolnienia jonów fosforanowych do cieczy nadosadowej.

W kolejnej frakcji w ekstrakcji sekwencyjnej oznaczono fosfor związany w osadach z wapniem i magnezem. Frakcja ta



Rys. 2. Zmiany stężenia fosforanów w cieczy nadosadowej w warunkach beztlenowo-tlenowych (faza beztlenowa przez pierwsze 3 h, następnie faza tlenowa – napowietrzanie przez 3 h)

jest mniej mobilna od trzech wcześniej omawianych. Jej udział w analizowanych osadach był niewielki i wynosił od 2,12 do 2,41% (rys. 1). Według Uhlmanna i in. [19] mobilność tej frakcji fosforu jest w dużej mierze związana z odczynem ścieków. Przy wartościach od 6,8 do 8,5 pH następuje wytrącanie jonów fosforanowych w formie fosforanu wapnia. Analizowane ścieki charakteryzowały się zbliżonymi wartościami odczynu (tabl. 1). Wysokie pH osadów wpływało na tworzenie się nierozpuszczalnych połączeń fosforu z wapniem i jego akumulację w osadach. Można więc stwierdzić, że wobec wysokich wartości pH ta część fosforu, która zawarta jest we frakcji z wapniem i magnezem w osadach, jest biologicznie niedostępna.

Praktycznie niedostępny fosfor znajduje się także w grupie związków oznaczanych jako frakcja Res.-P. Udział tej frakcji w poszczególnych osadach w fosforze całkowitym zmieniał się z 4,4 do 6,3% (rys. 1). Wskazuje to na mało znaczącą rolę tej frakcji w procesach uwalniania i deponowania fosforu w osadzie. Ilość fosforu zawartego w tej frakcji nie była w sposób istotny skorelowana z obecnością surfaktantu LAS.

### Stężenia fosforanów w cieczy nadosadowej podczas zmiennych warunków fizyczno-chemicznych

W analizowanych osadach podstawową rolę w procesie wiązania i uwalniania fosforanów do cieczy nadosadowej pełniły dwie frakcje: fosforu związanego z substancją organiczną i fosforu związanego z żelazem. Ilościowe zmiany tych frakcji w osadzie czynnym decydowały o wzroście stężenia fosforanów w ściekach. Zmiany wartości stężeń fosforanów w cieczy nadosadowej podczas dwóch trzygodzinnych faz, początkowo beztlenowej, a po niej – tlenowej, przedstawiono na rys. 2. Na osi rzędnych zaznaczono jednostki czasu w odstępach jednogodzinnych, zaś na osi odciętych – wartości stężeń fosforanów w cieczy nadosadowej.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że zarówno w ściekach z dodatkiem i bez surfaktantu w warunkach beztlenowych nastąpiło uwolnienie jonów  $\text{PO}_4^{3-}$  do cieczy nadosadowej, podczas gdy w fazie tlenowej związki fosforu zostały ponownie zmagazynowane w komórkach bakterii osadu czynnego jako frakcja z materią organiczną i w połączeniach z żelazem.

W osadzie nie zawierającym surfaktantu zaobserwowano typowy obraz przemian fosforu. W ciągu pierwszych 3 godzin w warunkach beztlenowych wartość stężenia fosforanów wzrosła z 2,5 do 53,0 mg/l, natomiast w ciągu 1,5 godziny od rozpoczęcia napowietrzania ścieków stężenie jonów  $\text{PO}_4^{3-}$  uległo obniżeniu do wartości 10,0 mg/l. Znacznie wyższe (65,0 mg/l) i szybsze uwalnianie fosforu zaobserwowano przy stężeniu LAS wynoszącym 10 mg/l. Proces wiązania przebiegał natomiast nieco wolniej i po 6 godzinach od rozpoczęcia eksperymentu wartość stężenia fosforanów w cieczy nadosadowej wynosiła 16,0 mg/l. Natomiast wprowadzenie wraz ze ściekami dawki surfaktantu o stężeniu 100 mg/l spowodowało wyraźne zmiany w procesie biochemicznych przemian fosforu. Fosforany były uwalniane w mniejszym stopniu, lecz dłużej – przez 3 h w fazie beztlenowej oraz 1,5 h podczas napowietrzania. Stwierdzono, że wiązanie jonów  $\text{PO}_4^{3-}$  w osadzie zachodziło bardzo powoli, skutkiem czego, po zakończeniu eksperymentu pozostało aż 42,0 mg/l związków fosforu w cieczy nadosadowej. W fazie

tlenowej uwalnianie fosforanów z  $\text{OCTL}_{100}$  osadu świadczyło o zakłóceniu procesu syntetyzowania i wbudowywania polifosforanów w komórki bakterii. Nietypowe przemiany fosforu mogą sugerować toksyczne oddziaływanie LAS na bakterie akumulujące fosfor lub ich częściową dezintegrację. Przyczyny zakłócenia wchłaniania fosforu w warunkach tlenowych można również upatrywać w jonowym charakterze zastosowanego surfaktantu. Według Mulkerrinsa [11] istotną rolę w mechanizmach wiązania fosforu w osadzie czynnym odgrywa stężenie kationów. Transportowanie fosforu w obecności kationów magnezu i potasu pełni ważną rolę w wewnątrzkomórkowej stabilizacji polifosforanów (poli-P). W każdym łańcuchu poli-P, zarówno przy stabilizacji, jak i uwalnianiu każdej grupy fosforanowej, wymagany jest jeden ładunek dodatni ( $\text{K}^+$  bądź  $\text{Mg}^{2+}$ ). Wprowadzenie znacznej ilości anionowych grup sulfonowych, w przypadku wysokiego stężenia surfaktantu, może ten proces zakłócić ze względu na oddziaływanie między przeciwnymi jonami.

### WNIOSKI

Przedstawiono wyniki badań dotyczące wpływu anionowego surfaktantu LAS na mobilność frakcji fosforu w osadzie czynnym podczas zmiennych warunków fizyczno-chemicznych. Najważniejsze wnioski wynikające z wykonanych analiz są następujące:

1. W analizowanych osadach główną rolę w procesie uwalniania fosforu do cieczy nadosadowej pełniły dwie frakcje fosforu: związanego z substancją organiczną i fosforu związanego z żelazem. Ilościowe zmiany tych frakcji w osadzie czynnym decydowały o wzroście stężenia fosforanów w ściekach.
2. Zmienne warunki środowiskowe istotnie wpływały na uwalnianie jonów  $\text{PO}_4^{3-}$  z osadów do cieczy nadosadowej. W warunkach tlenowych w osadzie czynnym deponowanie fosforanów związanych z materią organiczną i z żelazem było wyższe w porównaniu do fazy beztlenowej.
3. Podczas fazy tlenowej obecny w osadzie surfaktant LAS utrudniał kumulowanie w nim fosforanów. Zjawisko to nasiliło się wraz ze wzrostem stężenia dodawanego surfaktantu.
4. Obecność surfaktantu w osadzie przyczyniła się do zwiększonego uwalniania fosforanów do cieczy nadosadowej i zmieniła procentowy udział fosforu we frakcji związanej z substancją organiczną.

### LITERATURA

1. Buser H., Mueller M. D., Theobald N.: Occurrence of the pharmaceutical drug clofibrac acid and the herbicide mecoprop in various Swiss Lakes and in the North Sea. *Environmental Science and Technology*, 32 (1), 1998, 188-192.
2. Caravelli A., Giannuzzi L., Zaritzky N.: Inhibitory effect of a surfactant on pure cultures of a filamentous and a floc forming micro-organism. *Environmental Technology*, 28, 2007, 137-146.
3. Christensson M., Blackall L., Welander T.: Metabolic transformations and characterization of the sludge community in enhanced biological phosphorus removal system. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 49, 1998, 226-234.

4. Feitkenhauer. H.: Anaerobic digestion of desizing wastewater: influence of pretreatment and anionic surfactant on degradation and intermediate accumulation. *Enzyme Microbial Technology* (2) 33, 2003, 250-258.
5. Gonzalez Medeiros J., Perez Cid B., Fernandez Gomez E.: Analytical phosphorus fractionation in sewage sludge and sediment samples. *Analytical Chemistry* 381, 2005, 873-878.
6. Hermanowicz W., Dożańska W., Dojlido J., Kosiorowski B.: Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków. Arkady, Warszawa 1999.
7. Jeon C. O., Lee D. S., Park J. M.: Morphological characteristics of microbial sludge performing enhanced biological phosphorus removal in a sequencing batch reactor fed with glucose as sole carbon source. *Water Science and Technology* 41(12), 2000, 79-84.
8. Ji Z., Chen G., Chen Y.: Effects of waste activated sludge and surfactant addition on primary sludge hydrolysis and short-chain fatty acid accumulation. *Bioresource Technology* 101, 2010, 3457-3462.
9. Kern-Jespersen P. J., Henze M. Biological phosphorus uptake under anoxic and aerobic Condition. *Water Research* 27(4), 1993, 617-624.
10. Liwarska- Bizukojc E., Bizukojc M.: Digital image analysis to estimate the influence of sodium dodecyl sulphate on activated sludge flocs. *Process Biochemistry* 40, 2005, 2067-2072.
11. Mulkerrins D., Dobson A. D. W., Colleran E.: Parameters affecting biological phosphate removal from wastewaters. *Environ. International*, Taylor&Francis, 30, 2004, 249-259.
12. Psenner R., Puckso R., Sager M.: Die Fraktionierung organischer und anorganischer Phosphorverbindungen von Sedimenten. *Arch. Hydrobiol./Suppl.* 70, 1984, 111-155.
13. Roeske I., Schoeborn Ch.: Interactions between chemical and advanced biological phosphorus elimination. *Water Research* 28(5), 1994, 1103-1109.
14. Shcherbakowa V. A., Kestutis S., Akimenko V. K.: The effect of surfactants on activated sludge process. *Chemosphere* 39, 1999.
15. Shan G., Jin W., Lam E.K., Xing X.: Purification of total DNA extracted from activated sludge. *Journal Environmental Sciences* 20 (China), 2008, 80-87.
16. Steen I.: Phosphorus availability in the 21st century: Management of a non-renewable resources. *Phosphorous and Potassium* 217, 1998, 25-31.
17. Tabata A., Kashiwada S., Ohnishi Y., Ishikawa H.: Estrogenic influences of estradiol-17 $\beta$ , p-nonylphenol and bis-phenol-A on Japanese medaka at detected environmental concentrations, 1. IWA World Water Congress, Paris 3-7.07.2000.
18. Tanaka H., Yakou Y., Takahashi A., Higashitani T., Komori K.: Comparison between estrogenicities estimated from DANN recombinant yeast assay and from chemical analysis of endocrine disrupters during sewage treatment, 1. IWA World Water Congress, Paris 3-7.07.2000.
19. Uhlmann D., Roeske I., Hupfer M., Ohms G.: A simple method to distinguish between polyphosphate and other phosphate fractions of activated sludge. *Water Research*, vol. 24(11), 1990, 1355-1360.
20. Wang Ch., Feng S., Wang P., Li X., Zou L.: Distribution of Phosphorus Fractions and Bio-available Phosphorus Forms and Their Relationships in Sewage Sludge. *Chinese Journal of Environmental Science*, 29(6), 2008, 1593-1597.
21. Xie C. S., Zhao J., Tang J., Xu J., Xu X. H.: The phosphorus fractions and alkaline phosphatase activities in sludge. *Bioresource Technology* 102, 2010, 2455-2461.
22. Ying G. G.: Fate, behavior and effects of surfactants and their degradation products in the environment. *Environmental International* 32, 2006.
23. Zbiór Polskich Norm. 1998. Woda i ścieki. Wydawnictwo Normalizacyjne ALFA-WERO.

**PODZIĘKOWANIE:** Praca została zrealizowana w ramach projektu badawczego o nr N N523 452036 oraz w ramach dofinansowania ze środków WFOŚiGW w Gdańsku o nr zad. WFOŚ/D/201/199/2010.



**WOJEWÓDZKI FUNDUSZ  
OCHRONY ŚRODOWISKA  
I GOSPODARKI WODNEJ  
W GDAŃSKU**