

## Efektywność usuwania wybranych organicznych związków azotu w komunalnych oczyszczalniach ścieków

Dr inż. Krzysztof Czerwionka

Politechnika Gdańska, Wydział Inżynierii Lądowej i Środowiska

W ściekach dopływających do oczyszczalni komunalnych azot występuje głównie w postaci amoniaku/ionu amonowego ( $\text{NH}_4\text{-N}$ ) oraz w związkach organicznych. Proporcje pomiędzy formami jego występowania są związane ze źródłem powstania ścieków, choć dominującą formą w ściekach bytowych pozostaje azot organiczny (głównie w postaci mocznika). Jednocześnie wykazano, że czas dopływu ścieków do oczyszczalni oraz warunki panujące w kanalizacji sanitarnej mają istotny wpływ na wartość tej proporcji, przyczyniając się do wzrostu udziału azotu amonowego kosztem azotu organicznego [14].

Ze względu na stan fizyczny azot organiczny można podzielić na: frakcję zawiesinową (ang. *particulate organic nitrogen* – *PON*), koloidalną (ang. *colloidal organic nitrogen* – *CON*) i rozpuszczoną (ang. *dissolved organic nitrogen* – *DON*). Do rozdziału frakcji w zawiesinie i rozpuszczonej powszechnie przyjmuje się sącdek o wielkości porów 0,45  $\mu\text{m}$ . Jednak zgodnie z rekomendacją *Water Environment Research Foundation* (WERF) z 2008 roku [17] zaleca się stosowanie filtracji przez sącdek o wielkości porów 0,1  $\mu\text{m}$  w celu wyznaczenia frakcji rozpuszczonej, a przez sącdek 1,2  $\mu\text{m}$  dla frakcji zawiesinowej.

Większość form występowania azotu można usuwać ze ścieków w trakcie ich biologicznego oczyszczania. Przykładowo nitrifikacja i denitrifikacja są najczęstszymi metodami usuwania azotu amonowego oraz azotanów (i azotynów), które są stosowane w komunalnych oczyszczalniach ścieków. Azot or-

ganiczny w zawiesinie może być w znacznym stopniu usunięty w trakcie procesów rozdziału fazy stałej i ciekłej, takich jak sedymentacja czy flotacja. Jednocześnie w trakcie oczyszczania ścieków biologicznie rozkładalne związki azotu organicznego, np. białka, aminokwasy, nukleotydy i mocznik, ulegają przemianom do form nieorganicznych.

Hydroliza białek polega na ich depolimeryzacji na poszczególne aminokwasy, przy czym w bioreaktorach efekt ten uzyskuje się pod wpływem enzymów wydzielanych przez mikroorganizmy osadu czynnego. W dalszej kolejności aminokwasy podlegają procesom biologicznej dezaminacji polegającej na wyłączeniu z aminokwasu azotu w formie jonu amonowego. Amonifikacja nie wymaga obecności tlenu, może przebiegać zarówno w warunkach tlenowych, jak też anoksydacyjnych i beztlenowych. Występujący w ściekach mocznik (diamid kwasu węglowego) podlega rozkładowi pod wpływem enzymu – ureazy. Stanowi ona wysoce specyficzny enzym hydrolizujący mocznik z wytworzeniem  $\text{CO}_2$  i  $\text{NH}_3$ . Azot amonowy jest wykorzystywany jako główne źródło azotu do syntezy nowych komórek oraz jako źródło energii do wzrostu autotroficznych bakterii nityfikacyjnych.

W ściekach oczyszczonych biologicznie DON składa się nie tylko z form nierozkładalnych występujących w dopływających ściekach, takich jak: puryny, pirydyny i pirymidyny, lecz również z produktów metabolizmu mikroorganizmów osadu czynnego oraz produktów procesów chemicznych. Identyfikacja

i pomiar stężenia związków wchodzących w skład DON może mieć istotne znaczenie w osiągnięciu bardzo niskich, granicznych wartości stężenia związków azotu w ściekach oczyszczonych. Należy przy tym uwzględnić fakt, że procesy biologiczne umożliwiają usunięcie tylko frakcji biodegradowalnych, a jednocześnie w ich trakcie są uwalniane rozpuszczone produkty mikrobiologiczne zwiększające stężenia DON.

Celem pracy jest określenie przemian, jakim podlegają wybrane związki organiczne zawarte w ściekach oczyszczanych biologicznie metodą osadu czynnego.

## METODYKA BADAŃ

### Obiekty badań

Badania prowadzono w trzech komunalnych oczyszczalniach ścieków z biologicznym usuwaniem związków biogenych zlokalizowanych w województwie pomorskim. Oczyszczalnie w Gdańsku i Gdyni są zaliczane do dużych obiektów o wielkości przekraczającej 100 000 RLM, natomiast trzecia z analizowanych oczyszczalni zlokalizowana w Kościerzynie stanowi obiekt o średniej wielkości. Oczyszczalnie te różnią się konfiguracją stopnia biologicznego oraz przyjętymi rozwiązaniami gospodarki osadowej (tabl. 1).

### Materiał badawczy

W okresie od grudnia 2011 do maja 2013 roku wykonano łącznie po 5 serii pomiarowych do każdego ze strumieni ścieków i odcieków w badanych oczyszczalniach. Do badań pobierano uśrednione dobowo próbki ścieków dopływających do bioreaktorów (obejmujących mieszaninę ścieków oczyszczonych mechanicznie i odcieków z gospodarki osadowej), ścieków oczyszczonych biologicznie (odpływy z osadników wtórnych) oraz odcieków z gospodarki osadowej (za urządzeniami odwadniającymi).

Po przetransportowaniu do laboratorium próbki były sączone przez filtr nitrocelulozowy firmy Millipore (Billerica MA, USA) o porach wielkości 0,1  $\mu\text{m}$  (w celu wydzielenia rzeczywistej frakcji rozpuszczonej). Badania podstawowego składu próbek wykonano w środowiskowym laboratorium biotechnologii wody i ścieków Wydziału Inżynierii Lądowej i Środowiska Politechniki Gdańskiej, natomiast badania chromatograficzne w zewnętrznym laboratorium analitycznym.

W próbach wyjściowych (niesączonej) oraz w filtracji (po 0,1  $\mu\text{m}$ ) wykonywano oznaczenie azotu ogólnego ( $\text{N}_{\text{og}}$ ) przy zastosowaniu analizatora TOC/TN (SHIMADZU Corporation, Japonia), oraz form nieorganicznych azotu ( $\text{N}_{\text{norg}}$ ) ( $\text{NH}_4\text{-N}$ ,  $\text{NO}_3\text{-N}$  i  $\text{NO}_2\text{-N}$ ) metodą testów kuwetowych na spektrofotometrze DR2800 (HACH LANGE GmbH, Niemcy).

Stężenie rozpuszczonego azotu organicznego (DON) obliczano jako różnicę stężenia azotu ogólnego i stężenia azotu nieorganicznego.

W celu określenia stężenia aminokwasów w ściekach zastosowano chromatograf cieczerowy Agilent 1200 połączony z tandemowym spektrometrem mas QTRAP Applied Biosystem API 4000. Dokonano rozdzielania analitów, używając kolumny chromatograficznej Phenomenex Kinetex PFP 2,6  $\mu\text{m}$ , 150  $\times$  2,1 mm. Jako faz ruchomych użyto mieszaniny wody (składnik A) i acetonitrylu (składnik B) zakwaszonych za pomocą kwasu mrówkowego do pH~3. Do rozdzielania związków użyto warunków elucji izokratycznej 60% A i 40% B. Optymalizację parametrów pracy tandemowego spektrometru mas dokonano poprzez oznaczenie ilościowe na podstawie roztworów kalibracyjnych, w których stężenie aminokwasów mieściło się w zakresie 0,001  $\div$  1  $\mu\text{g/ml}$ . Otrzymane krzywe kalibracyjne były liniowe w badanym zakresie stężeń. Wszystkie wyznaczone wartości liczbowe współczynników regresji liniowej były większe od 0,998.

Ponadto w próbkach ścieków i odcieków oznaczano stężenia mocznika oraz kwasu etylenodiaminotetraoctowego (EDTA –  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$ ) za pomocą spektrofotometru masowego LC-MS. Do oznaczenia stężenia EDTA przyjęto powszechnie stosowaną metodę w przypadku prób o zróżnicowanej matrycy (do których zaliczamy ścieki i odcieki z gospodarki osadowej oczyszczalni komunalnych) opartej na kompleksowaniu z żelazem (III) jako analitem. Jako metodę detekcji wykorzystano promieniowanie UV. Próbki były analizowane bezpośrednio po przefiltrowaniu z użyciem kolumny chromatograficznej Ascentis Si 5  $\mu\text{m}$ , 150  $\times$  2,1 mm. Jako faz ruchomych użyto wody (składnik A) i acetonitrylu (składnik B) zakwaszonych za pomocą kwasu mrówkowego do pH~3. Do rozdzielania związków użyto warunków elucji izokratycznej: 50%A – 50%B.

W pracach badawczych zastosowano procedury analityczne oparte na Zbiorze Polskich Norm [18].

Tabl. 1. Charakterystyka analizowanych obiektów

Oczyszczalnia ścieków	Wielkość [RLM]	Przepływ [ $\text{m}^3/\text{d}$ ]	Wiek osadu [d]	Konfiguracja bioreaktora	Gospodarka osadowa
Gdańsk	565000	81000	21-31	zblizony do $\text{A}_2/\text{O}$	Fermentacja beztlenowa (osad zmieszany wstępny i nadmierny) z dezintegracją części osadu nadmiernego
Gdynia	515500	56000	11-27	JHB z końcową symultaniczną denitryfikacją w reaktorze rodzaju CAROUSELL	Fermentacja beztlenowa (osad zmieszany wstępny i nadmierny)
Kościerzyna	36600	3200	12-29	JHB	Owadnianie zagęszczonego osadu nadmiernego (bez stabilizacji)

Tabl. 2. Średnie stężenie badanych form azotu ( $\pm$  odchylenie standardowe) w analizowanych oczyszczalniach ścieków na podstawie wyników 5 serii pomiarowych

Oczyszczalnia	Dopływ do bioreaktorów			Odpływ z bioreaktorów			Wody poosadowe		
	N <sub>og</sub>	N <sub>norg</sub>	DON	N <sub>og</sub>	N <sub>norg</sub>	DON	N <sub>og</sub>	N <sub>norg</sub>	DON
	[mgN/dm <sup>3</sup> ]								
Gdańsk	90,1 ( $\pm 14,7$ )	62,5 ( $\pm 11,0$ )	2,8 ( $\pm 1,5$ )	9,8 ( $\pm 0,8$ )	7,4 ( $\pm 1,4$ )	0,7 ( $\pm 0,3$ )	1015,1 ( $\pm 101,0$ )	919,3 ( $\pm 118,0$ )	31,8 ( $\pm 12,1$ )
Gdynia	92,2 ( $\pm 3,8$ )	62,4 ( $\pm 4,3$ )	2,0 ( $\pm 0,8$ )	7,1 ( $\pm 0,6$ )	5,6 ( $\pm 0,5$ )	0,6 ( $\pm 0,1$ )	732,1 ( $\pm 51,9$ )	632,2 ( $\pm 41,5$ )	23,5 ( $\pm 9,5$ )
Kościerzyna	105,7 ( $\pm 6,0$ )	46,7 ( $\pm 10,8$ )	3,4 ( $\pm 1,4$ )	8,3 ( $\pm 4,0$ )	4,3 ( $\pm 2,4$ )	0,5 ( $\pm 0,2$ )	32,5 ( $\pm 25,8$ )	7,7 ( $\pm 1,6$ )	3,5 ( $\pm 0,9$ )

## WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

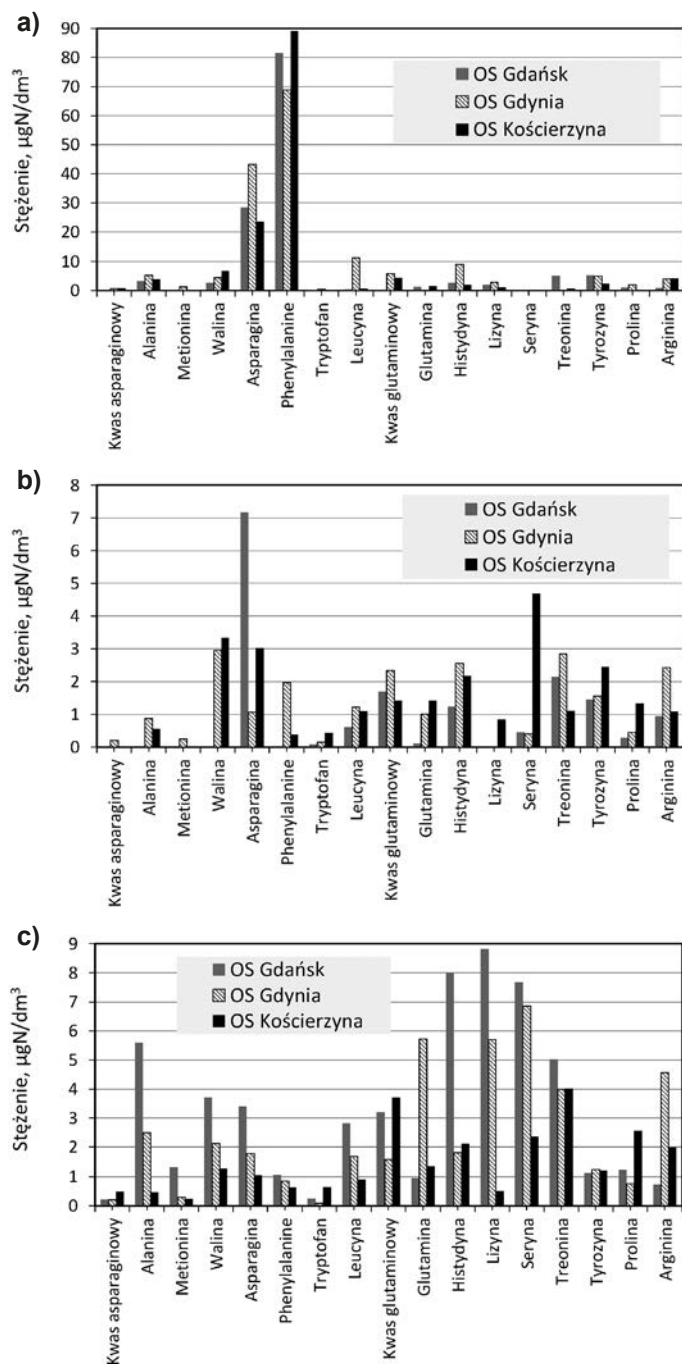
W tabl. 2 podano wartości stężeń azotu ogólnego, sumy związków azotu występujących w formie nieorganicznej oraz w formie organicznej rozpuszczonej.

Wartości stężeń form azotu w ściekach przepływających przez poszczególne obiekty były zbliżone do wartości uzyskanych w [4]. W ściekach kierowanych do bioreaktorów DON stanowił od 6 do 10% N<sub>og</sub>, natomiast w ściekach oczyszczonych biologicznie udział wyraźnie wzrósł – średnio do 30 ÷ 40%. W odciekach z gospodarki osadowej udział DON w azocie organicznym był dość stabilny (22 ÷ 33% N<sub>og</sub>), pomimo istotnych różnic w eksploatowanych rozwiązaniach technologicznych.

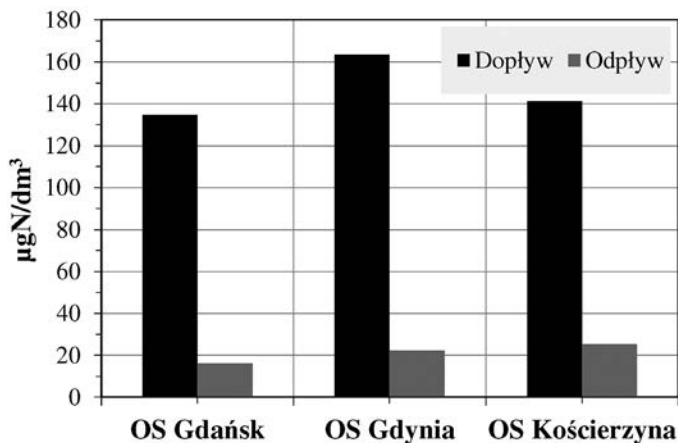
Wartości średnich stężeń 21 wybranych aminokwasów w analizowanych strumieniach ścieków i odcieków z gospodarki osadowej przedstawiono na rys. 1.

W ściekach pobranych z oczyszczalni w Gdyni, Gdańsku i Kościerzynie stwierdzono występowanie 17 z 21 aminokwasów (stężenia pozostałych 4 związków charakteryzowały się wartościami poniżej granicy wykrywalności). Jednak także w ich przypadku stosunkowo często stwierdzano stężenia poniżej LOD, co skutkowało oznaczeniem jedynie pojedynczych wartości danego aminokwasu w trakcie 5 serii pomiarowych.

W ściekach kierowanych do bioreaktorów oczyszczalni, różniących się konfiguracjami, dominowały dwa aminokwasy (Asparagina i Fenyloalanina). Ich udział stanowił od 70 do ponad 80 % sumy poddanych oznaczeniu aminokwasów, podczas gdy w ściekach oczyszczonych biologicznie udział poszczególnych aminokwasów był zróżnicowany. Wartości stężeń aminokwasów w ściekach oczyszczonych zmieniały się od 1,5 do 7,0  $\mu\text{g N/dm}^3$ . Jednocześnie są to wartości zbliżone do prezentowanych w literaturze dla ścieków oczyszczonych biologicznie metodą osadu czynnego [10, 11]. W odciekach z gospodarki osadowej zaobserwowano wyższe stężenia analizowanych aminokwasów, ze stosunkowo dużą liczbą związków o statystycznie istotnym udziale w ich sumie. W wykonanych dotychczas analizach literatury nie znaleziono wyników stężenia tych związków w odciekach z gospodarki osadowej, zatem prezentowane dane mogą stanowić punkt odniesienia do kolejnych prac badawczych. Na rys. 2 przedstawiono sumaryczne stężenie 21 badanych aminokwasów w ściekach dopływających i odpływających z bioreaktorów analizowanych oczyszczalni ścieków.



Rys. 1. Średnie stężenia 21 aminokwasów a) w ściekach dopływających do bioreaktorów, b) w ściekach oczyszczonych biologicznie, c) w odciekach z gospodarki osadowej



Rys. 2. Suma średnich stężeń 21 badanych aminokwasów (w przeliczeniu na azot) w ściekach dopływających i odpływających z bioreaktorów oczyszczalni w Gdańsku, Gdyni i Kościerzynie

Suma średnich stężeń azotu zawartego w rozpuszczonych aminokwasach (w filtracie 0,1 µm) w ściekach kierowanych do bioreaktorów zmieniała się w zakresie od 135 ÷ 140 µg N/dm<sup>3</sup> w oczyszczalni w Gdańsku i Kościerzynie do 163 µg N/dm<sup>3</sup> w oczyszczalni w Gdyni. Powyższe wartości odpowiadały stężeniom od 9,6 do 11,7 µM N. Zbliżone wartości w ściekach poddanych oczyszczeniu mechanicznemu przedstawiono w [15]. Według jej autorów wartości stężeń sumy aminokwasów wahały się w zakresie od 3 do 6 µM N. Natomiast autorzy [3] prezentowali znacznie wyższe stężenia aminokwasów w dopływie do bioreaktorów w trzech analizowanych oczyszczalniach zlokalizowanych w USA. Stężenia te wynosiły od 30 do prawie 60 µM N, jednak analizowano stężenie sumarycznej ilości rozpuszczonych aminokwasów z podziałem na wolne i związane, a nie wybranych aminokwasów.

Suma azotu zawartego w badanych aminokwasach w próbach ścieków oczyszczonych biologicznie po filtracji przez sączkę 0,1 µm (suma rozpuszczonych aminokwasów) wynosiła 16,1 µg N/dm<sup>3</sup> w oczyszczalni w Gdańsku, 22,2 µg N/dm<sup>3</sup> w oczyszczalni w Gdyni oraz 25,3 µg N/dm<sup>3</sup> w oczyszczalni w Kościerzynie. Odpowiadało to stężeniom równym 1,15, 1,59 i 1,81 µM N. Prezentowane w literaturze stężenia aminokwasów w ściekach oczyszczonych biologicznie wahały się w bardzo szerokim zakresie. Na przykład według Grohmana i in. [6] wynosiły one od 0,93 do 2,45 µM N. Stężenia te są zbliżone do wartości uzyskanych w niniejszej pracy, podczas gdy w [6] uzyskano wartości nieco wyższe, tj. około 3,0 µM N. Natomiast wyniki prezentowane w [3] wskazują na znacznie wyższe stężenia aminokwasów w ściekach oczyszczonych dochodzące do 19 µM N. Zdaniem autorów [11] średnie wartości stężeń sumy aminokwasów w ściekach oczyszczonych biologicznie wynoszą około 2 µM N.

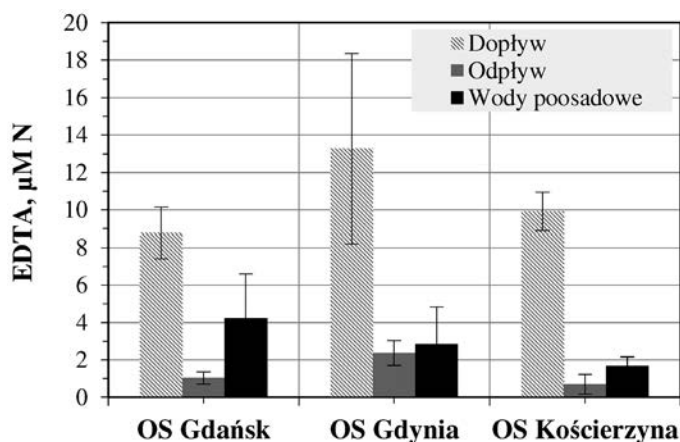
Porównując stężenia aminokwasów w ściekach dopływających i odpływających z bioreaktorów analizowanych oczyszczalni, stwierdzono, że proces oczyszczania biologicznego umożliwia usunięcie od 82 do 88% badanych aminokwasów zawartych w ściekach po stopniu mechanicznym oczyszczalni. Podobnie wysoką efektywność usuwania aminokwasów w komorach osadu czynnego, wynoszącą ponad 90%, podano w [3]. Szczególnie dużą efektywność obserwuje się w stosunku do związków o małej masie cząsteczkowej, takich jak aminy ali-

faticzne, a w szczególności dimetyloamina [15]. Efektywność jej usuwania w komunalnych oczyszczalniach ścieków przekracza 95% [8, 16]. Jednocześnie w [13] wskazano na możliwość formowania się tego rodzaju aminokwasów podczas utleniania złożonych związków organicznych zawierających azot.

Przyjmując stężenia DON w ściekach dopływających i odpływających z bioreaktorów analizowanych oczyszczalni (tabl. 2), określono udział aminokwasów we frakcji rozpuszczonej azotu organicznego. W ściekach kierowanych do bioreaktorów stanowiły one tylko od 5 do 8% DON. Są to wartości znacznie niższe od prezentowanych w [5], gdzie określono wskaźnik w dopływie do bioreaktorów na poziomie aż 33% (oznaczano jednak sumę aminokwasów, a nie wybrane związki). Udział badanych 21 aminokwasów w stężeniu frakcji rozpuszczonej azotu organicznego w ściekach oczyszczonych biologicznie uległ obniżeniu do 2 ÷ 4%. Oznacza to, że procesy biologicznego oczyszczania ścieków przyczyniają się do znacznego obniżenia stężenia aminokwasów w oczyszczanych ściekach. Jeszcze wyższą efektywność tego procesu podano w [5], wskazując, że udział sumy aminokwasów spada ponad trzykrotnie (do około 10% DON).

Suma średnich stężeń azotu zawartego w rozpuszczonych aminokwasach (w filtracie 0,1 µm) w odciekach z odwadniania osadu przefermentowanego wynosiła 55,1 µg N/dm<sup>3</sup> (3,9 µM N) dla prób z oczyszczalni w Gdańsku oraz 41,7 µg N/dm<sup>3</sup> (3,0 µM N) dla prób z oczyszczalni w Gdyni. Stężenia te były trzykrotnie niższe od oznaczonych w ściekach kierowanych do bioreaktorów oraz dwu-, trzykrotnie wyższe w porównaniu do stężeń w ściekach oczyszczonych biologicznie. Suma stężeń azotu zawartego w aminokwasach w odciekach z odwadniania zagęszczonego osadu nadmiernego z oczyszczalni w Kościerzynie była porównywalna do wartości oznaczonych w ściekach odprowadzanych z tej oczyszczalni i wynosiła 25,5 µg N/dm<sup>3</sup> (1,8 µM N). Powyższe wyniki badań sugerują, że w trakcie zagęszczania i odwadniania nieustabilizowanego osadu nadmiernego nie występują istotne procesy związane z usuwaniem lub uwalnianiem badanych aminokwasów.

Jednym z istotnych i często stosowanych wskaźników opisujących stężenie syntetycznych środków chelatujących w ściekach jest EDTA [1]. Średnie stężenie azotu zawartego w EDTA w badanych oczyszczalniach przedstawiono na rys. 3.

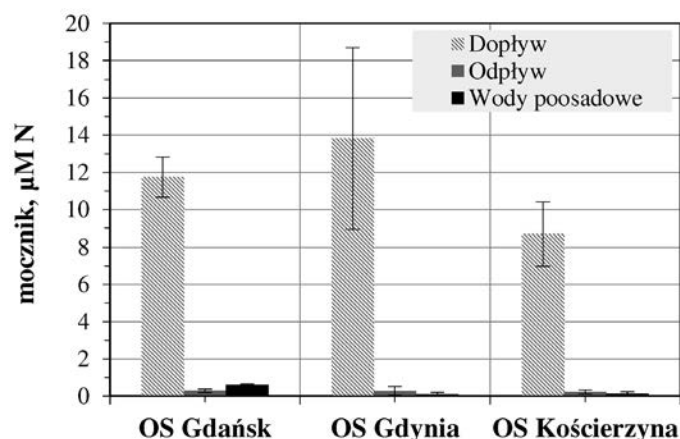


Rys. 3. Średnie stężenia EDTA (w przeliczeniu na azot) w ściekach dopływających i odpływających z bioreaktorów oraz w wodach poosadowych w oczyszczalniach w Gdańsku, Gdyni i Kościerzynie

Średnie wartości stężeń EDTA w ściekach kierowanych do bioreaktorów wynosiły od 9 do 13  $\mu\text{M N}$ . W wyniku oczyszczania biologicznego realizowanego metodą osadu czynnego stężenie azotu zawartego w tym związku spadło w ściekach oczyszczonych do  $0,7 \div 2,4 \mu\text{M N}$ . Odpowiada to efektywności usuwania wynoszącej  $80 \div 90\%$ . Uzyskane w trakcie badań stężenia EDTA zawierają się w typowym przedziale dla ścieków oczyszczonych biologicznie, wynoszącym od 0,1 do 1,0  $\mu\text{M N}$ , choć prezentowane są także znacznie wyższe wartości dochodzące do 3,6  $\mu\text{M N}$  [2, 9, 12]. Wartości stężeń EDTA w wodach poosadowych różniły się znacznie. Szczególnie wysokie stężenie EDTA ( $59,4 \mu\text{g N/dm}^3$ , co odpowiada  $4,2 \mu\text{M N}$ ) stwierdzono w odciekach z odwadniania osadu prefermentowanego z oczyszczalni w Gdańsku. Są to wartości tylko dwukrotnie niższe w porównaniu do ścieków oczyszczonych mechanicznie. W drugiej z badanych oczyszczalni, mających komory fermentacji metanowej osadu zmieszanego (oczyszczalni w Gdyni), stężenia EDTA były wyraźnie niższe i wynosiły  $40 \mu\text{g N/dm}^3$  ( $2,8 \mu\text{M N}$ ).

Stężenia w odciekach z odwadniania zagęszczonego, niestabilizowanego osadu nadmiernego z oczyszczalni w Kościerzynie ( $23,6 \mu\text{g N/dm}^3$ ,  $1,7 \mu\text{M N}$ ) były ponad dwukrotnie wyższe w porównaniu do wartości oznaczonych w ściekach oczyszczonych biologicznie, co może wskazywać na ich uwalnianie w trakcie zagęszczania osadu.

W badanych 3 oczyszczalniach stężenie mocznika (w przeliczeniu na azot) w ściekach kierowanych do bioreaktorów wynosiło od 9 do 14  $\mu\text{M N}$ . Nie zaobserwowano wyższych wartości w oczyszczalni w Kościerzynie, która posiada znacznie krótszą sieć kanalizacyjną w porównaniu do pozostałych 2 obiektów. W takim przypadku stopień amonifikacji może być znacznie niższy [7], jednak w obiekcie są eksploatowane zbiorniki buforowe ścieków surowych, które mogą przyczynić się do znacznego zintensyfikowania tego procesu. W ściekach oczyszczonych stężenie mocznika było stabilne i niskie w badanych oczyszczalniach (około  $0,3 \mu\text{M N}$ ). Efektywność usuwania mocznika w bioreaktorach była bardzo wysoka i przekraczała 97%. Także stężenia tego związku w odciekach z odwadniania osadów utrzymywały się na śladowym poziomie, około  $0,1 \mu\text{M N}$ , co wskazuje na pełny ich rozkład do form nieorganicznych. Średnie stężenia mocznika (w przeliczeniu na azot) w badanych oczyszczalniach przedstawiono na rys. 4.



Rys. 4. Średnie stężenia mocznika (w przeliczeniu na azot) w ściekach dopływających i odpływających z bioreaktorów oraz w wodach poosadowych w oczyszczalniach w Gdańsku, Gdyni i Kościerzynie

Na podstawie przeprowadzonych badań można sformułować następujące wnioski:

1. W ściekach kierowanych do bioreaktorów analizowanych oczyszczalni dominowały dwa aminokwasy (Asparagina i Fenyloalanina), a ich udział stanowił od 70 do ponad 80% sumy poddanych oznaczeniu aminokwasów.
2. Wartości stężeń analizowanych aminokwasów w ściekach oczyszczonych biologicznie zmieniały się od 1,5 do  $7,0 \mu\text{g N/dm}^3$ .
3. Suma średnich stężeń azotu zawartego w rozpuszczonych aminokwasach w ściekach kierowanych do bioreaktorów zmieniała się w zakresie od 135 do  $163 \mu\text{g N/dm}^3$  (od 9,6 do  $11,7 \mu\text{M N}$ ), co stanowiło od 5 do 8% DON.
4. Suma azotu zawartego w badanych aminokwasach w próbach ścieków oczyszczonych biologicznie wynosiła od  $16,1 \mu\text{g N/dm}^3$  do  $25,3 \mu\text{g N/dm}^3$  ( $1,15\text{-}1,81 \mu\text{M N}$ ), co stanowiło od 2 do 4% DON.
5. Procesy oczyszczania biologicznego umożliwiają usunięcie od 82 do 88% badanych aminokwasów zawartych w ściekach po stopniu mechanicznym oczyszczalni.
6. Suma średnich stężeń azotu zawartego w rozpuszczonych aminokwasach w odciekach z odwadniania osadu prefermentowanego wynosiła  $55,1 \mu\text{g N/dm}^3$  ( $3,9 \mu\text{M N}$ ) w próbkach z oczyszczalni w Gdańsku oraz  $41,7 \mu\text{g N/dm}^3$  ( $3,0 \mu\text{M N}$ ) w próbkach z oczyszczalni w Gdyni, natomiast ich zawartość w odciekach z odwadniania zagęszczonego osadu nadmiernego wynosiła  $25,5 \mu\text{g N/dm}^3$  ( $1,8 \mu\text{M N}$ ).
7. Średnie wartości stężeń EDTA w ściekach kierowanych do bioreaktorów wynosiły od 9 do  $13 \mu\text{M N}$ , a w ściekach oczyszczonych  $0,7 \div 2,4 \mu\text{M N}$ , co odpowiada  $80 \div 90\%$  efektywności ich usuwania.
8. Średnie stężenie mocznika w ściekach kierowanych do bioreaktorów wynosiło od 9 do  $14 \mu\text{M N}$ , natomiast w ściekach oczyszczonych było stabilne i niskie (około  $0,3 \mu\text{M N}$ ). Efektywność usuwania mocznika w bioreaktorach była bardzo wysoka i przekraczała 97%.

LITERATURA

1. Alder A. C., Siegrist H., Gujer W., Giger W.: Behavior of NTA and EDTA in biological waste-water treatment. *Water Res.*, 24(6)/1990, 733-742.
2. Bedsworth W. W., MacCrehan W. A., Helz G. R.: Sources and environmental fate of strongly complexed nickel in estuarine waters: The role of ethylenediaminetetraacetate. *Environ. Sci. Technol.*, 33(6)/ 1999, 926-931.
3. Confer D. R., Logan B. E., Aiken B. S., Kirchner D. L.: Measurement of dissolved free and combined amino acids in unconcentrated wastewaters using high performance liquid chromatography. *Water Environ. Res.* 67(1)/ 1995, 118-125.
4. Czerwionka K., Mąkinia J., Pagilla K.: Fractionation and origin of dissolved and colloidal organic nitrogen in BNR plant effluents. *Proc. of the 2nd IWA Specialized Conference "Nutrient Management in Wastewater Treatment Processes"*, 6-9 września 2009 r., Kraków 2009, 159-167.

5. Dignac M. F., Ginestet P., Rybacki D., Bruchet A., Urbain V., Scribe P.: Fate of wastewater organic pollution during activated sludge treatment: nature of residual organic matter. *Water Res.*, 34/2000, 4185-4194.
6. Grohmann K., Gilbert E., Eberle S. H.: Identification of nitrogen-containing compounds of low molecular weight in effluents of biologically treated municipal wastewater. *ActaHydrochim. Hydrobiol.*, 26(1)/ 1998, 20-30.
7. Hanson A. M., Lee G. F.: Forms of organic nitrogen in domestic wastewater. *J. Water Pollut. Control Fed.*, 43(11)/ 1971, 2271-2279.
8. Mitch W. A., Sedlak D. L.: Characterization and fate of N-nitrosodimethylamine precursors in municipal wastewater treatment plants. *Environ. Sci. Technol.*, 38(5)/ 2004, 1445-1454.
9. Nowack B., Kauri F. G., Hilger S. U., Sigg L.: Determination of dissolved and adsorbed EDTA species in water and sediments by HPLC. *Anal Chem*, 68/1996, 561-566.
10. Parkin G. F., McCarty P. L.: A comparison of the characteristics of soluble organic nitrogen in untreated and activated sludge treated wastewaters. *Water Res.*, 15/1981, 139-149.
11. Pehlivanoglu-Mantas E., Sedlak D. L.: Wastewater-derived dissolved organic nitrogen: analytical methods, characterization, and effects – a review. *Critical Rev. Environ. Sci. Technol.* 36/2006, 261-285.
12. Pehlivanoglu-Mantas E., Sedlak D. L.: Measurement of dissolved organic nitrogen forms in wastewater effluents: Concentrations, size distribution and NDMA formation potential. *Water Res.*, 42/2008, 3890-3898.
13. Sacher F., Lenz S., Brauch H. J.: Analysis of primary and secondary aliphatic amines in waste water and surface water by gas chromatography mass spectrometry after derivatization with 2,4 dinitrofluorobenzene or benzenesulfonyl chloride. *J. Chromatog.* 764(1)/ 1997, 85-93.
14. Sadecka Z.: *Podstawy biologicznego oczyszczania ścieków*. Wydawnictwo „Seidel-Przywecki”, Warszawa 2010.
15. Scully F. E., Howell G. D., Penn H. H., Mazina K.: Small Molecular Weight Organic Amino Nitrogen Compounds in Treatment Municipal Waste Water. *Environ. Sci. Technol.*, 22/1988, 1186-1190.
16. Sedlak D. L., Deeb R. A., Hawley E. L., Mitch W. A., Durbin T. D., Mowbray S., Carr S.: Sources and fate of nitrosodimethylamine and its precursors in municipal wastewater treatment plants. *Wat. Environ. Res.*, 11/2005, 32-39.
17. WERF: Dissolved organic nitrogen (DON) in biological nutrient removal wastewater treatment processes. Ed. H. David Stensel, Water Environment Research Foundation, 2008 <http://www.werf.org/nutrients/LOTDissolvedOrganicNitrogen> (accessed 29 April 2009).
18. Zbiór Polskich Norm. Woda i Ścieki. Wydawnictwo Normalizacyjne ALFA-WERO sp. z o.o., Warszawa 1998 tom II.

**PODZIĘKOWANIE:** Badania wykonano w ramach projektu badawczego finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki (projekt nr N N 523 621439).