

Elżbieta BEZAK-MAZUR<sup>1</sup> i Renata STOJŃSKA<sup>1</sup>

## SPECJACJA FOSFORU W OSADACH NADMIERNYCH Z WYBRANYCH OCZYSZCZALNI ŚCIEKÓW

### SPECIATION OF PHOSPHORUS FROM EXCESS SLUDGE FROM SELECTED WASTEWATER TREATMENT PLANT

**Abstrakt:** Celem pracy było scharakteryzowanie osadów nadmiernych pochodzących z różnych typów oczyszczalni ścieków komunalnych pod względem występowania form specyficjnych fosforu. Przeprowadzono wstępną analizę specyficjną z wykorzystaniem ekstrakcji sekwencyjnej według Goltermana. Polega ona na wykorzystaniu odczynników chelatowych (Ca-EDTA i Na-EDTA) oraz roztworów NaOH i H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Pomiar ilości fosforu odbył się metodą spektrofotometryczną zgodnie z obowiązującymi normami. Wykorzystując powyższą metodę, zbadano ilości poszczególnych frakcji fosforu w osadach ściekowych oraz stężenie fosforu ogólnego w ściekach oczyszczonych i surowych. Według Goltermana, formą specyficjną o największej dostępności dla organizmów żywych jest fosfor zaadsorbowany na powierzchni cząstek osadów, czyli tak zwany fosfor mobilny. Wstępne wyniki wskazują, iż znaczny udział fosforu mobilnego w osadach ściekowych występował w tych oczyszczalniach, gdzie stosowano zintegrowane metody oczyszczania ścieków (oczyszczalnie mechaniczno-biologiczno-chemiczne). Uzyskane wyniki upoważniają do stwierdzenia, że w zależności od warunków fizyczno-chemicznych występujących w poszczególnych typach oczyszczalni ścieków osady nadmierne charakteryzują się różnymi udziałami formy specyficjnej fosforu mobilnego, co może wpływać na odzyskiwanie tego pierwiastka z osadów ściekowych.

**Słowa kluczowe:** fosfor mobilny, osady ściekowe, specjacja

Wzrost standardów życia, wymagań prawnych stawianych oczyszczalniom ścieków oraz edukacja proekologiczna ludności powodują, iż zwiększa się ilość ścieków oczyszczonych oraz zmniejsza się ilość ścieków nieoczyszczonych wprowadzonych do środowiska [1]. Tendencja ta jest korzystna w aspekcie omawianej gospodarki wodno-ściekowej. Jednak wraz powstawaniem nowych, wysokosprawnych technologii oczyszczania ścieków zwiększa się ilość osadów ściekowych. Osady ściekowe jako odpady wytwarzane podczas procesu oczyszczania ścieków są źródłem wielu makroelementów. Zawartość azotu w osadzie czynnym waha od 2,5-4,0% s.m., fosforu (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 2,2-4,7% s.m., potasu (K<sub>2</sub>O) 0,2-0,4% s.m., wapnia (CaO) 2-5% s.m., magnezu (MgO) 0,5-1% s.m. Komunalne osady ściekowe zawierają zatem duże ilości (z wyjątkiem potasu) składników pokarmowych niezbędnych dla roślin [2]. Osad ściekowy należy zatem spostrzegać jako bogaty w biogeny surowiec wtórny do produkcji bionawozów [3]. Stosowanie osadu na cele przyrodnicze jest bardzo korzystne ze względu na możliwość łatwego i taniego sposobu użyźniania gleby. Osad ściekowy ze względu na duże wartości próchnicze może być również zastosowany do remediacji gleb zdegradowanych [4]. Fosfor zawarty w osadach ściekowych jest kluczowym makroelementem koniecznym do prawidłowego funkcjonowania każdej komórki. Jest on przede wszystkim składnikiem kwasów nukleinowych oraz wysokoenergetycznego wiązania zawartego w cząsteczce

<sup>1</sup> Katedra Technologii Wody i Ścieków, Wydział Inżynierii Środowiska, Geomatyki i Energetyki, Politechnika Świętokrzyska, al. 1000-lecia Państwa Polskiego 7, 25-314 Kielce, tel. 41 342 43 72, email: bezak-mazur@go2.pl, r.szustak@poczta.onet.pl

\* Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'14, Jarnołtówek, 15-17.10.2014

adenozynotrifosforanu (ATP), który jest podstawowym źródłem energii wszystkich reakcji biochemicznych zachodzących w organizmie żywym [5]. Ze względu na duże znaczenie tego pierwiastka dla środowiska należy zwrócić uwagę na formy jego występowania w osadach ściekowych [6]. Znajomość występowania form fosforu w osadach ściekowych ważna jest dla zrozumienia biodostępności i mobilności tego pierwiastka w glebie [7, 8].

Udział fosforu dostępnego dla roślin można określić za pomocą analizy specjacyjnej. Analiza ta opiera się na procedurach, które umożliwiają identyfikację form danego pierwiastka oraz ich ilościowe oznaczenie w badanym obiekcie [9]. W literaturze znanych jest kilka metod specjacji fosforu, w których wykorzystuje się ekstrakcję sekwencyjną. Ekstrakcja sekwencyjna (wieloetapowa) pozwala na wyodrębnienie różnych frakcji pierwiastka poprzez oddzielenie analitu od matrycy, kolejno roztwarzając fazy mineralne i organiczne, a tym samym kolejno uwalniając analizowany pierwiastek. Poprzez zastosowanie analizy sekwencyjnej można symulować wpływ przebiegu naturalnych zjawisk przyrodniczych czy też procesów technologicznych na zmiany mobilności pierwiastka w próbach środowiskowych [10]. Jedną z procedur analizy sekwencyjnej jest metoda Goltermana, która pierwotnie używana była do analizy specjacyjnej pierwiastków w glebach oraz osadach dennych [11, 12], a w ostatnich latach stosowana była również do analizy osadów ściekowych [13, 14]. Metoda ta polega na wykorzystaniu w analizie odczynników chelatowych (Na-EDTA i Ca-EDTA) oraz roztworów kwasu siarkowego i wodorotlenku sodu. Zastosowanie odczynników chelatowych pozwoliło skrócić czas analizy sekwencyjnej oraz zapobiegło zmianom pH, a tym samym hydrolizie i rozpuszczeniu fosforanów. Taka kombinacja ekstrahentów pozwoliła wyizolować formy nieorganiczne fosforu (wyodrębnione za pomocą odczynników chelatowych) oraz formy organiczne (wyodrębnione za pomocą roztworów NaOH i H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Twórca omawianej metody wyszczególnił, iż formą specjacyjną o największej dostępności biologicznej jest fosfor zaadsorbowany na powierzchni cząstek osadów, czyli frakcja CaEDTA-P i frakcja NaEDTA-P [12, 15].

Frakcje fosforu i ich oznaczenie wg metody Goltermana [11, 12, 15]

Tabela 1

Phosphorus fractions and their designations, according to Golterman method [11, 12, 15]

Table 1

<b>Etap</b>	<b>Rodzaj ekstrahenta i warunki ekstrakcji</b>	<b>Frakcja</b>
1	0,05 M Ca-EDTA, 4 h	Ca-EDTA-P Fosfor zasocjowany z tlenkami i hydroksytlenkami żelaza, glinu i manganu
2	0,1 M Na-EDTA, 18 h	Na-EDTA-P Fosfor zasocjowany z węglanami
3	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 2 h	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -P Fosfor występujący w rozpuszczalnych połączeniach z materią organiczną
4	2 M NaOH, 2 h	NaOH-P Fosfor pozostały, w tym związany z glinokrzemianami oraz zawarty w materii organicznej w postaci połączeń nieulegających działaniu kwasu siarkowego w etapie 3

Szacuje się, iż zawartość fosforu nieorganicznego waha się od 15 do 80%  $P_{og}$  w osadach [16]. Według innych autorów, zawartość fosforu nieorganicznego w osadach ściekowych jest znacznie wyższa niż zawartość fosforu organicznego [6]. Naszym zadaniem jest określenie, jak zmienia się ilościowy profil form specyjalnych fosforu (w szczególności form biodostępnych) w osadach ściekowych w zależności od prowadzonej metody oczyszczania ścieków.

Usuwanie fosforu w oczyszczalniach ścieków odbywa się za pomocą procesów fizycznych, biologicznych oraz chemicznych. W nowoczesnych oczyszczalniach ścieków stosuje się zintegrowane metody oczyszczania ścieków [14]. Metoda biologiczna polega głównie na wykorzystaniu w procesach biochemicznych zdolności niektórych bakterii (np. z rodzaju *Acinetobacter*, *Pseudomonas*) do wzmożonego akumulowania fosforu w formie polifosforanów [17, 18]. Stosuje się wówczas na przemian warunki beztlenowe i tlenowe, aby wyselekcjonować i umożliwić rozwój tych specyficznych kultur bakterii [16, 19]. Mikroorganizmy żyjące w osadzie czynnym wytwarzają enzymy katalizujące reakcje mineralizacji wielocząsteczkowych związków organicznych do końcowych prostszych nieorganicznych produktów, tj.  $PO_4$ ,  $SO_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $NO_3$ . Końcowe produkty są w części wykorzystywane przez mikroorganizmy do prawidłowego ich funkcjonowania [20].

Metody chemiczne polegają natomiast na strącaniu fosforanów za pomocą odczynników strącających, tj. jonów żelaza, glinu czy też wapnia [21]. Defosfatacja ścieków powoduje zatem przechodzenie części fosforu w postaci polifosforanów wewnątrzkomórkowych (biologiczne oczyszczanie) czy też w postaci trudno rozpuszczalnych soli (chemiczne oczyszczanie) do osadów ściekowych [12].

## **Materiał i metody badań**

Badania przeprowadzono w latach 2011-2012 w okresie wiosenno-letnim na ściekach (surowych i oczyszczonych) oraz na osadzie nadmiernym pochodzącym z trzech oczyszczalni ścieków w:

1. A - gdzie stosuje się oczyszczanie mechaniczno-biologiczne. Biologiczne oczyszczanie oparte jest na metodzie trójfazowego osadu czynnego (z wydzielonymi strefami: beztlenową, niedotlenioną i tlenową).
2. B - gdzie stosuje się oczyszczanie mechaniczno-biologiczno-chemiczne. Zastosowana technologia stanowi połączenie metody trójfazowego osadu czynnego i metody zawirwalnego złoża biologicznego. Proces biologicznego usuwania fosforu wspomagany jest procesem chemicznego strącania koagulantem PIX.
3. C - gdzie stosuje się oczyszczanie mechaniczno-biologiczno-chemiczne. Proces biologicznego oczyszczania ścieków stanowi metoda trójfazowego osadu czynnego, natomiast chemiczne oczyszczanie przeprowadza się za pomocą czynnika strącającego, jakim jest wapno.

W pobranych próbkach osadu nadmiernego oznaczano zawartość poszczególnych frakcji fosforu, wykorzystując schemat frakcjonowania zaproponowany przez Goltermana [15, 22]. Pierwszy etap stanowiła ekstrakcja roztworem Ca-EDTA przez 4 godziny. W drugim etapie próbki ekstrahowano 18 godzin roztworem Na-EDTA. Następnym krokiem była ekstrakcja próbki przez 2 godziny roztworem  $H_2SO_4$ . Ostatni etap trwał również 2 godziny i do ekstrakcji użyto roztworu NaOH. Po każdym etapie ekstrakcji

próbki sączono, a pozostały po przesączeniu osad traktowano następnym w kolejności odczynnikiem ekstrakcyjnym. W uzyskanym przesączu oznaczano stężenie ortofosforanów oraz fosforu ogólnego. Oznaczenie fosforu w ściekach oraz w otrzymanych ekstraktach z osadów ściekowych wykonywano metodą spektrofotometryczną, wykorzystując spektrofotometr UV-VIS MARCEL MEDIA. Pomiary te odbyły się zgodnie z procedurą oznaczania ortofosforanów z wykorzystaniem błękitu fosforanowo-molibdenowego oraz oznaczania fosforu ogólnego po uprzednim utlenianiu próbki nadtlenodisiarczanem(VI) potasu [23].

### **Wyniki i ich omówienie**

Otrzymane wyniki stężeń fosforu w ściekach oczyszczonych i surowych pozwalają stwierdzić, iż największy stopień redukcji tego pierwiastka spośród wybranych obiektów występuje w oczyszczalni ścieków *B*. Procent redukcji fosforu ogólnego w ściekach wynosił w tym obiekcie 89%, a ortofosforanów 98%. W przypadku oczyszczalni *C* i *A* procent redukcji fosforu ogólnego w ściekach wynosił kolejno 88 i 86%, natomiast procent redukcji ortofosforanów - 86 i 85%. Powyższe wyniki przedstawiające stopień redukcji fosforu można powiązać z wydajnością procesów panujących w danej oczyszczalni ścieków. Można wysnuć wniosek, iż im bardziej rozbudowana kombinacja metod oczyszczania ścieków, tym procent redukcji fosforu w ściekach jest większy.

Uzyskane wyniki specjacji przeprowadzonej na próbkach osadów nadmiernych pochodzących z trzech oczyszczalni wskazują na dominację frakcji zawierającej fosfor mobilny i biologicznie dostępny, czyli frakcji uzyskanej po ekstrakcji odczynnikami chelatowymi w stosunku do frakcji zawierających fosfor organiczny.

Łączny udział tych frakcji (Ca-EDTA-P i Na-EDTA-P) w przypadku fosforu ogólnego wynosił dla oczyszczalni ścieków *C* 60%, *B* 59% oraz *A* 55%. Analiza sekwencyjna wykazała znaczne różnice w udziale jednej z frakcji mobilnych w zależności od pochodzenia próbki osadu nadmiernego. W próbce osadu pobranego w oczyszczalni ścieków *C* udział Na-EDTA-P w stosunku do trzech pozostałych frakcji w przypadku fosforu ogólnego wynosił 48%, w oczyszczalni ścieków *B* - 39%, w oczyszczalni *A* - 26%. Znaczny udział frakcji Na-EDTA w przypadku osadu pochodzącego z oczyszczalni ścieków *C* można powiązać z używanym w niej czynnikiem strącającym - wapnem.

### **Wnioski**

W pracy przedstawiono wyniki wstępnych badań dotyczących udziału poszczególnych frakcji fosforu w osadzie nadmiernym pochodzącym z różnych typów oczyszczalni ścieków w okresie wiosenno-letnim. Wyniki tych badań upoważniają do następujących wniosków:

- im bardziej rozbudowana kombinacja metod oczyszczania ścieków, tym procent redukcji fosforu w ściekach jest większy;
- w przebadanych osadach nadmiernych dominującymi formami występowania fosforu były formy mobilne i biologicznie dostępne, czyli frakcje Ca-EDTA i Na-EDTA;
- w zależności od występujących warunków technologicznych przebadane osady nadmierne charakteryzują się odmiennymi udziałami form specjacyjnych fosforu. Osady pochodzące z oczyszczalni mechaniczno-biologiczno-chemicznych

wykazywały większy udział frakcji mobilnej fosforu w stosunku do udziału tej frakcji fosforu w osadzie pochodzącym z oczyszczalni mechaniczno-biologicznej.

Znajomość ilościowych udziałów frakcji fosforu mobilnego w osadzie nadmiernym w zależności od typu prowadzonej technologii oczyszczania ścieków jest istotna w przypadku zastosowania danego osadu ściekowego na cele przyrodnicze.

## Podziękowania

Badania przedstawione w tym artykule zostały przeprowadzone z wykorzystaniem spektrofotometru UV-VIS Lambda 25 firmy Perkin Elmer, który został zakupiony w ramach projektu MOLAB nr. POIG 02.02.00-26-023 / 08-00.

## Literatura

- [1] Wałęga A, Chmielowski K, Satora S. Stan gospodarki wodno-ściekowej w Polsce w aspekcie wdrażania Ramowej Dyrektywy Wodnej [Water and wastewater management condition in Poland regarding Water Framework Directive implementation]. *Infrastrukt Ekol Terenów Wiejskich*. 2009;4:57-72.
- [2] Bień J, Bień B. *Inż Ekolog*. 2015;45:36-43. DOI: 10.12912/23920629/60592.
- [3] Singh R, Agrawal M. *Waste Manage*. 2008;28:2:347-358. DOI: 10.1016/j.wasman.2006.12.010.
- [4] Lu Q, L, He Z, Stoffella PJ. *Appl Environ Soil Sci*. 2002;1-12. DOI: 10.1155/2012/201462.
- [5] Schachtman DP, Reid RJ, Ayling SM. *Plant Physiol*. 1998;116:447-453. DOI: 10.1104/pp.116.2.447.
- [6] Szewczyk M. Osady ściekowe jako substytut w odtwarzaniu gleby w procesie rekultywacji gruntów po górnictwie odkrywkowym wapieni. [Sewage sludge as a substitute in restoring of soil in the process of reclamation of areas after opencast limestone mining]. *Inż Ochr Środ*. 2014;2(17):307-314. [https://is.pcz.pl/static/pdf/2014/zeszyt2/12\\_2-17\\_2014\\_Szewczyk\\_pop.pdf](https://is.pcz.pl/static/pdf/2014/zeszyt2/12_2-17_2014_Szewczyk_pop.pdf).
- [7] González Medeiros J, Pérez Cid B, Fernández Gómez E. *Anal Bioanal Chem*. 2005;381(4):873-878. DOI: 10.1007/s00216-004-2989-z.
- [8] Scherer H, Sharma S. *Biol Fertil Soils*. 2002;35:6:414-419. DOI: 10.1007/s00374-002-0488-y.
- [9] Bezak-Mazur E, Mazur A, Stoińska R. *Environ Prot Eng*. 2014;40(3):161-17. DOI: 10.5277/epe140313.
- [10] Gawdzik A, Gawdzik J, Gawdzik B, Gawdzik A. *Ecol Chem Eng S*. 2015;22:637-644. DOI: 10.1515/eces-2015-0038.
- [11] Golterman HL. *Hydrobiologia*. 1996;335:1:87-95. DOI: 10.1007/BF00013687.
- [12] Pardo P, Lopez-Sanchez JF, Rauret JF. *Anal Chim Acta*. 1998;376:183-195. DOI: 10.1016/S0003-2670(98)00532-7.
- [13] Bezak-Mazur E, Stoińska R. *Ecol Chem Eng A*. 2013;20:503-514. DOI: 10.2428/ceca.2013.20(04)047.
- [14] Insel G, Güder B, Güneş G, Ubay Cokgor E. *Water Sci Technol*. 2012;66:328-35. DOI: 10.2166/wst.2012.176.
- [15] Bezak-Mazur E, Mazur A. Specjacja fosforu w osadach ściekowych powstających w technologii EvU-Perl. [Phosphorus speciation in sewage sludge produced with application of the EvU-Perl]. *Ochr Środ Zasob Natur*. 2011;49:382-388. [http://www.ios.edu.pl/pol/pliki/nr49/nr49\\_40.pdf](http://www.ios.edu.pl/pol/pliki/nr49/nr49_40.pdf).
- [16] Linda L, Gregory R, Aaron M, Philip L. *Antonie van Leeuwenhoek*. 2002;81:681-691. DOI: 10.1023/A:1020538429009.
- [17] Clark T, Stephenson T, Pearce P. *Water Res*. 1987;31(10):2557-2563. DOI: 10.1016/S0043-1354(97)00091-2.
- [18] Machnicka A, Grübel K, Suschka J. Comparison of phosphorus accumulation by Filamentous bacteria and *Acinetobacter calcoaceticus*. *Ecol Chem Eng S*. 2009;16(1):29-39. [http://tchie.uni.opole.pl/freeECE/S\\_16\\_1/MachnickaGrubel\\_16\(S1\).pdf](http://tchie.uni.opole.pl/freeECE/S_16_1/MachnickaGrubel_16(S1).pdf).
- [19] Xiongliu Z, Peide S, Jingyi H, Yingqi S, Zhirong H, Haiqing F, et al. *Process Biochem*. 2014;49:2207-2213. DOI: 10.1016/j.procbio.2014.10.008.
- [20] Kocwa-Haluch R, Woźniakiewicz T. Analiza mikroskopowa osadu czynnego i jej rola w kontroli procesu technologicznego oczyszczania ścieków. [Microscopic analysis of activated sludge and its role in control of technological process of wastewater treatment]. *Czas Techn Środ*. 2011;141-162. [https://suw.biblos.pk.edu.pl/resources/i4/i9/i0/i8/r4908/KocwaHaluchR\\_AnalizaMikroskopowa.pdf](https://suw.biblos.pk.edu.pl/resources/i4/i9/i0/i8/r4908/KocwaHaluchR_AnalizaMikroskopowa.pdf).
- [21] Maurer M, Boller M. *Water Sci Technol*. 1999;39:147-163. DOI: 10.1016/S02731223(98)00784-7.

- [22] Pettersson K, Bostriim B, Jacobsen O. *Hydrobiologia*. 1988;170:91-101. DOI: 10.1007/BF00024900.
- [23] Oznaczanie fosforu. Metoda spektrofotometryczna z molibdenianem amonu. PN-EN ISO 6878:2004. [The determination of phosphorus. Spectrophotometric method with ammonium molybdate. BS EN ISO 6878:2004]. [http://www.iso.org/iso/catalogue\\_detail.htm?csnumber=36917](http://www.iso.org/iso/catalogue_detail.htm?csnumber=36917).

## **SPECIATION OF PHOSPHORUS FROM WASTEWATER SEDIMENTS FROM SELECTED WASTEWATER TREATMENT PLANT**

Chair of Environmental Engineering and Protection, Faculty of Environmental Engineering, Geomatics and Power Engineering, Kielce University of Technology

**Abstract:** The aim of this work was to characterize wastewater sediments of various types of wastewater treatment plants in terms of the occurrence of forms of phosphorus speciation. The preliminary analysis of speciation using sequential extraction by Golterman was made. It consists in using chelating reagents (Ca-EDTA and Na-EDTA) as well as NaOH and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions. The quantitative measurement of phosphorus was carried out using spectrophotometric method according to binding rules. The number of individual fractions of phosphorus in wastewater sediments and the concentration of total phosphorus in treated and raw wastewater were examined. According to Golterman the phosphorus absorbed on the surface of sludge particles, so called mobile phosphorus, is a speciation form that is the most easily accessible for organisms. Preliminary results show that the significant participation of mobile phosphorus in wastewater sediments appeared in these wastewater treatment plants, where integrated methods of the wastewater treatment were applied (wastewater treatment plants mechanical-biological-chemical). The results obtained allow to conclude that, depending on the physico-chemical conditions in the various types of wastewater treatment plants, excess sludge shares have different forms of mobile phosphorus speciation, which may affect the recovery of this element from wastewater sediments.

**Keywords:** mobile phosphorous, wastewater sediments, speciation