

Ewa Łobos-Moysa

## Wpływ obciążenia osadu czynnego ładunkiem związków organicznych na obecność wolnych kwasów tłuszczowych w ściekach

Miarą sumarycznej zawartości związków organicznych w ściekach jest chemiczne zapotrzebowanie na tlen (ChZT). Ze względu na to, że wskaźnik ten nie informuje o podatności związków organicznych na biodegradację, coraz powszechniej stosuje się ich podział na frakcje i oznacza ChZT związków rozpuszczonych i zawieszin, a także substancji łatwo biodegradowalnych i wolno rozkładalnych biologicznie oraz nierozkładalnych na drodze biologicznej [1, 2]. Znajomość wartości ChZT poszczególnych frakcji związków organicznych w ściekach pozwala przewidywać, w jakim stopniu mogą być one oczyszczane w procesach biologicznych [3]. Innym sposobem rozwiązania tego problemu może być oznaczanie sumarycznej zawartości różnych grup związków organicznych [3–5]. W przypadku zanieczyszczeń olejowych mogą to być grupy związków dominujące w ściekach, na przykład lotne kwasy tłuszczowe oraz średnio- lub długołańcuchowe kwasy tłuszczowe. Postęp dokonany w technikach analitycznych umożliwi obecnie oznaczanie setek makro- i mikrozanieczyszczeń, a tym samym śledzenie przemian konkretnych związków organicznych zarówno podczas oczyszczania ścieków [6–8], jak i przeróbki osadów [9, 10].

Kwasy tłuszczowe są związkami o prostym łańcuchu węglowodorowym, zawierającym wiązania pojedyncze (kwasy nasycone) lub podwójne (kwasy nienasycone). Związki te występują powszechnie w produktach spożywczych, chemii kosmetycznej oraz w mniejszym stopniu w lekach. Kwasy tłuszczowe obecne w ściekach komunalnych pochodzą głównie od tych produktów [11, 12]. W największych ilościach, w porównaniu z pozostałymi kwasami, w ściekach tych występują kwasy nasycone, np. palmitynowy ( $0,04 \pm 2,4 \text{ g/m}^3$ ) i stearynowy ( $0 \pm 3,7 \text{ g/m}^3$ ) oraz nienasycone – np. oleinowy ( $0,28 \pm 0,77 \text{ g/m}^3$ ), linolowy ( $0,03 \pm 1,7 \text{ g/m}^3$ ) i linoleinowy [11–13]. W nieco mniejszych ilościach w ściekach występują kwasy nasycone – laurynowy i mirystynowy (do  $0,04 \text{ g/m}^3$ ). Podobnie jest w przypadku ścieków przemysłowych, na przykład z produkcji tłuszczów jadalnych, przerobu mięsa czy też wytwarzania środków kosmetycznych, w których te kwasy również dominują, stanowiąc znaczny odsetek całkowitej zawartości kwasów tłuszczowych, np. palmitynowy ( $10 \pm 62,6\%$ ), stearynowy ( $4,1 \pm 25\%$ ), oleinowy ( $50 \pm 78,1\%$ ). Pozostałe stanowią niewielką część, na przykład kwasy mirystynowy ( $3,7 \pm 19\%$ ) i laurynowy ( $0,5\%$ ) [14].

### Cel i zakres badań

Celem badań było prześledzenie procesu biodegradacji modelowych ścieków komunalnych zawierających jako domieszkę olej spożywczy, przy różnych wartościach obciążenia osadu czynnego tym substratem. W pracy przedstawiono wyniki badań metody osadu czynnego w warunkach tlenowych w układzie porcjowym. W przypadku takich zanieczyszczeń, jak kwasy tłuszczowe, charakteryzujące się wysoką wartością współczynnika podziału oktanol/woda ( $\log K_{ow}$ ), ocena stopnia biodegradacji ścieków tylko na podstawie wskaźników ogólnych (BZT<sub>5</sub>, ChZT) jest niewystarczająca. Z tego względu do analizy ścieków włączono chromatograficzne oznaczanie zanieczyszczeń specyficznych, jakimi są wolne kwasy tłuszczowe.

### Stanowisko badawcze

Biodegradację ścieków zawierających zanieczyszczenia olejowe realizowano w bioreaktorach ( $3 \text{ dm}^3$ ), do których wprowadzono jednorazowo emulsję olejową (stałe stężenie), modelowe ścieki komunalne (stałe stężenie) oraz osad czynny (zmienna zawartość suchej masy osadu, charakterystyczna w danym cyklu badawczym). Następnie bioreaktory umieszczono na mieszadłach magnetycznych (IKA) w komorze termostatycznej TermCon2 (ELKAR) w stałej temperaturze  $30^\circ\text{C}$  (w której badane przemiany zachodzą najszybciej) i doprowadzono do nich powietrze z użyciem pompki i kostek akwariowych. W ten sposób uzyskano bioreaktory o całkowitym wymieszaniu, pracujące w stałych warunkach, lecz przy zmiennym obciążeniu osadu czynnego ładunkiem substratów. Modelowe ścieki komunalne przygotowano z zastosowaniem pożywki zawierającej składniki organiczne (pepton –  $0,32 \text{ g/dm}^3$ , bulion –  $0,22 \text{ g/dm}^3$  i mocznik –  $0,06 \text{ g/dm}^3$ ) i mineralne ( $\text{K}_2\text{HPO}_4$  –  $0,056 \text{ g/dm}^3$ ,  $\text{NaCl}$  –  $0,014 \text{ g/dm}^3$ ,  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  –  $0,008 \text{ g/dm}^3$  i  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  –  $0,004 \text{ g/dm}^3$ ), zgodnie z normą PN-EN ISO 11733:2007. Specyficznym zanieczyszczeniem ścieków był spożywczy olej rzepakowy, który wprowadzono w postaci  $0,02\%$  emulsji, przygotowanej w płucze ultradźwiękowej IS 5,5 (InterSonic).

### Metody analityczne

Zawartość związków organicznych w ściekach oznaczano jako ChZT metodą dwuchromianową z dwugodzinnym czasem przebywania próbki w termoreaktorze ( $148^\circ\text{C}$ ), z użyciem odczynników i spektrofotometru NOVA 400 (Merck), a także jako BZT<sub>5</sub> metodą manometryczną,

z użyciem buteleczek OxiTop® (WTW). Wartość pH oznaczano przy użyciu pehametru z elektrodą szklaną (Elmetron), przy czym po każdej serii pomiarowej elektrodę odfluszczano, sprawdzając jednocześnie poprawność kalibracji na wzorcach 4.00 i 7.00 (Avantor Performance Materials, Polska).

Kwasy tłuszczowe w środowisku wodnym oznaczano metodą własną, stosując do ich wydzielenia proces ekstrakcji chlorkiem metylenu (Avantor Performance Materials, Polska) po wcześniejszym zakwaszeniu do pH=1 [11]. Następnie próbki były estryfikowane roztworem metanolu w obecności BF<sub>3</sub> jako katalizatora reakcji (Sigma-Aldrich, Polska). Analizę jakościowo-ilościową ekstraktu przeprowadzano metodą GC-MS z wykorzystaniem chromatografu Saturn 2100T (Varian), który był wyposażony w kapilarną kolumnę chromatograficzną SLB<sup>TM</sup>-5ms o wymiarach 30 m × 0,25 mm i grubości fazy stacjonarnej 0,25 μm (Varian); gazem nośnym był hel (5N). Jako wzorce kwasów tłuszczowych zastosowano wzorce pojedynczych kwasów oraz mieszaniny 12 kwasów (od C8:0 do C24:0 oraz od C16:1 do C22:1) (Sigma-Aldrich, Polska). Procedura ta umożliwiła oznaczanie tak zwanych wolnych kwasów tłuszczowych (WKT).

## Dyskusja wyników badań

Skuteczność biologicznego oczyszczania ścieków zależy od wartości wielu parametrów, takich jak obciążenie osadu czynnego ładunkiem zanieczyszczeń, czas przetrzymania, wiek osadu, a także od warunków procesu, tj. ilości substancji pożywkowych, podatności związków na biodegradację, toksyczności związków, zawartości tlenu, pH i temperatury. Obciążenie osadu czynnego ładunkiem substratu określa się jako masę zanieczyszczeń organicznych znajdujących się w ściekach, wyrażonych jako BZT<sub>5</sub>, przypadającą na gram suchej masy osadu w ciągu doby. Podział metody osadu czynnego opiera się na trzech zakresach wartości tego parametru: 0,05 ÷ 0,20 gO<sub>2</sub>/(g·d) (osad niskoobciążony), 0,2 ÷ 0,4 gO<sub>2</sub>/(g·d) (osad średnioobciążony) oraz 0,4 ÷ 1,5 gO<sub>2</sub>/(g·d) (osad wysokoobciążony).

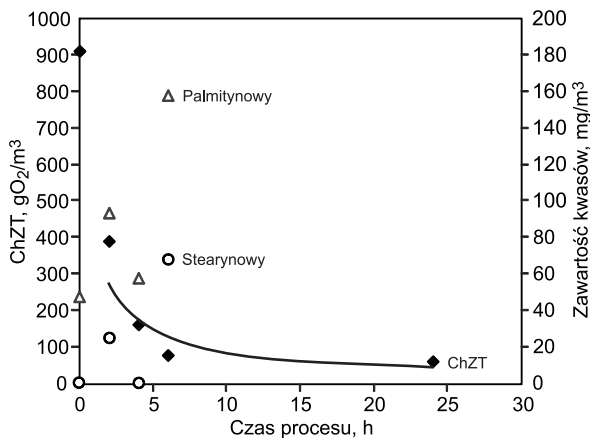
W pracy zestawiono ze sobą wartości ChZT oraz zawartość zanieczyszczeń specyficznych, tj. wolnych kwasów tłuszczowych w poszczególnych godzinach procesu biodegradacji ścieków z dodatkiem oleju rzepakowego (rys. 1–6). Niezależnie od zastosowanego obciążenia osadu czynnego substratem, we wszystkich cyklach badawczych zależność zmiany wartości ChZT od czasu napowietrzania miała taką samą tendencję spadkową. Różnica była jedynie w szybkości zmniejszania się wartości tego wskaźnika, a tym samym w czasie, po którym obserwowano zadowalającą sprawność procesu oczyszczania ścieków. Przy niskich wartościach obciążenia substratem czas ten wynosił 4 h (ChZT ścieków oczyszczonych ok. 150 gO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>) (rys. 1 i 2). W przypadku większego obciążenia czas był przeszło 3-krotnie dłuższy i wyniósł 13 h (rys. 3 i 4), natomiast przy największym zakresie obciążeń czas ten wynosił już 20 h (rys. 5 i 6), czego należało się spodziewać. Inaczej było natomiast w przypadku wolnych kwasów tłuszczowych. Do ich analizy jakościowo-ilościowej zastosowano wzorec będący mieszaniną 12 kwasów, tj. oktanowego (C8:0), dekanowego (C10:0), mirystynowego (C14:0), palmitoleinowego (C16:1), palmitynowego (C16:0), linolowego (C18:2), oleinowego (C18:1), stearynowego (C18:0), arachidowego (C20:0), erukowego (C22:1), behenowego (C22:0) i lignocerynowego (C24:0). Jednak na podstawie

badan własnych i danych literaturowych najistotniejszymi związkami okazały się dwa kwasy nasycone – palmitynowy i stearynowy oraz dwa kwasy nienasycone – linolowy i oleinowy [11].

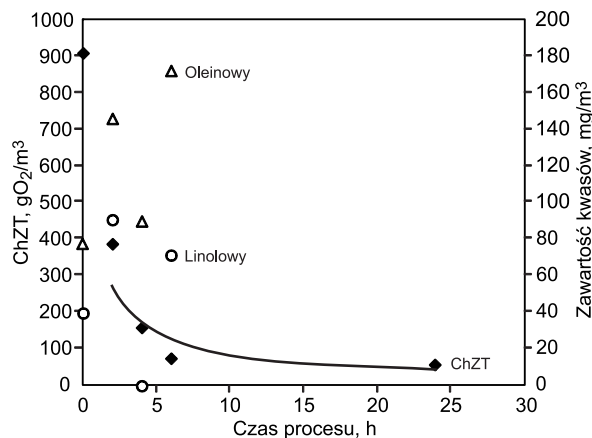
W badaniach olej rzepakowy poddano działaniu ultradźwięków, w wyniku czego emulsję olejową uzyskano w całej objętości ścieków oraz pojawiły się wolne kwasy tłuszczowe. Wyniki badań nad sposobem mieszania modelowych ścieków z olejem rzepakowym oraz jakości uzyskanych w ten sposób ścieków zawiera praca własna [15]. W ściekach modelowych poddawanych oczyszczaniu w największych ilościach występowały kwasy nienasycone (oleinowy – 78 ÷ 180 mg/m<sup>3</sup> i linolowy – 0 ÷ 190 mg/m<sup>3</sup>) oraz kwas nasycony (palmitynowy – 46 ÷ 156 mg/m<sup>3</sup>), natomiast najrzadziej i w najmniejszych ilościach pojawiał się kwas stearynowy (0 ÷ 68 mg/m<sup>3</sup>).

Tłuszcze zawarte w ściekach, będących substancją organiczną nierozpuszczalną w wodzie, nie mogą być bezpośrednio substratem dla bakterii osadu czynnego. W wyniku procesu hydrolizy odbywającego się przy udziale enzymów następuje rozkład substancji organicznych nierozpuszczalnych w wodzie do związków prostych. Głównym składnikiem olejów są trójglicerydy, które w obecności lipazy ulegają hydrolizie do glicerolu i wolnych kwasów tłuszczowych (powstaje jedna cząsteczka glicerolu i trzy cząsteczki kwasów tłuszczowych). Stąd też związki te pojawiają się w fazie wodnej. Następnie ilość WKT w fazie wodnej szybko zmniejsza się w wyniku ich adsorpcji na fazie stałej, natomiast dalsze zmniejszanie ich zawartości możliwe jest dzięki biologicznej degradacji zaadsorbowanych związków [18]. Zastosowanie ultradźwięków spowodowało również przyspieszenie procesu hydrolizy i pojawienie się w drugiej godzinie cyklu większych ilości WKT w warunkach niskich i średnich obciążeń osadu czynnego (rys. 1–4). Następne, obserwowane w 4. i 6. godzinie procesu, wahania zawartości WKT były związane z dalszym przebiegiem procesów, a także z przewagą któregoś z nich – hydrolizy (wzrost zawartości) lub adsorpcji na kłaczkach osadu czynnego i biodegradacji kwasów (zmniejszenie zawartości).

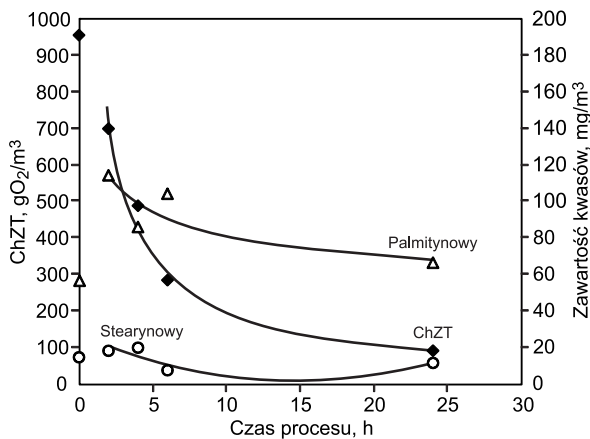
Współczynnik podziału oktanol/woda (log K<sub>ow</sub>) określa chemiczne właściwości związków organicznych związane z ich akumulacją – badane kwasy tłuszczowe charakteryzowały się wysokimi wartościami tego współczynnika (6,96 ÷ 7,73) [11]. Stwierdzono, że wahania zawartości kwasów nasyconych były większe przy małym obciążeniu osadu czynnego (<0,2 gO<sub>2</sub>/(g·d)) niż przy w jego średnim zakresie (0,2 ÷ 0,4 gO<sub>2</sub>/(g·d)) (rys. 1 i 3), natomiast w przypadku kwasów nienasyconych przy małym obciążeniu osadu obserwowano wahania w zawartości obu kwasów, a przy średnim obciążeniu nastąpił prawie trzykrotny wzrost ich ilości, a następnie spadek w pierwszych 6 h napowietrzania (rys. 2 i 4). W tym samym czasie, przy wysokim obciążeniu osadu czynnego ładunkiem BZT<sub>5</sub> (>0,4 gO<sub>2</sub>/(g·d)), obserwowano głównie zwiększenie ich zawartości, a następnie spadek (rys. 5 i 6). W próbkach pobranych po 24 h cyklu badań występowały wszystkie cztery kwasy, a o biodegradacji ścieków świadczyło zmniejszenie wartości ChZT do 50 ÷ 125 gO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>. Obserwowane ponowne pojawianie się badanych kwasów w fazie wodnej mogło być związane z bardzo małym obciążeniem osadu czynnego (niedobór substratu) i wynikało prawdopodobnie z autooksydacji komórek osadu czynnego. Podobne zwiększenie zawartości wolnych kwasów tłuszczowych w fazie wodnej stwierdzono również w procesie fermentacji [16].



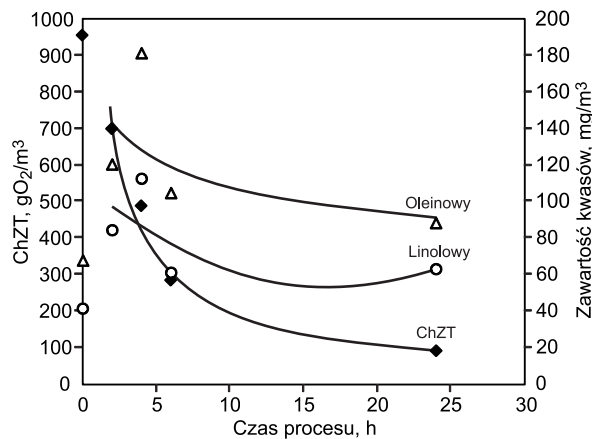
Rys. 1. Zmiana wartości ChZT ( $R^2=0,8023$ ) i zawartości kwasów nasyconych (brak korelacji) podczas procesu biodegradacji (obciążenie osadu ładunkiem BZT<sub>5</sub>:  $<0,2\text{gO}_2/(\text{g}\cdot\text{d})$ )  
 Fig. 1. Variation in COD ( $R^2=0,8023$ ) and saturated acid concentration (no correlation) during biodegradation (substrate (BOD<sub>5</sub>) loading  $<0,2\text{gO}_2/(\text{g}\cdot\text{d})$ )



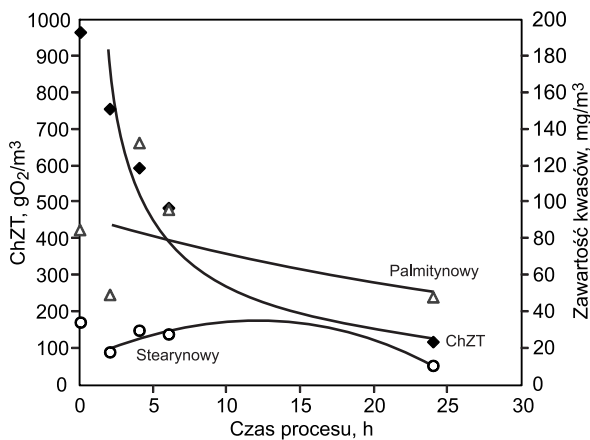
Rys. 2. Zmiana wartości ChZT ( $R^2=0,8023$ ) i zawartości kwasów nienasyconych (brak korelacji) podczas procesu biodegradacji (obciążenie osadu ładunkiem BZT<sub>5</sub>:  $<0,2\text{gO}_2/(\text{g}\cdot\text{d})$ )  
 Fig. 2. Variation in COD ( $R^2=0,8023$ ) and unsaturated acid concentration (no correlation) during biodegradation (substrate (BOD<sub>5</sub>) loading  $<0,2\text{gO}_2/(\text{g}\cdot\text{d})$ )



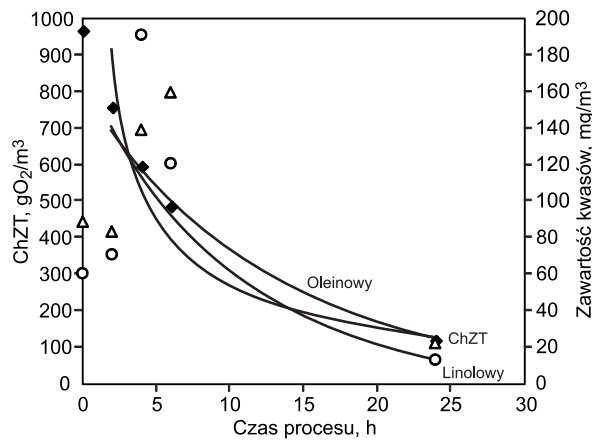
Rys. 3. Zmiana wartości ChZT ( $R^2=0,9869$ ) i zawartości kwasów nasyconych (palmitynowy –  $R^2=0,7825$ , stearynowy –  $R^2=0,6224$ ) podczas procesu biodegradacji (obciążenie osadu ładunkiem BZT<sub>5</sub>:  $0,2\pm 0,4\text{gO}_2/(\text{g}\cdot\text{d})$ )  
 Fig. 3. Variation in COD ( $R^2=0,9869$ ) and saturated acid concentration (palmitic –  $R^2=0,7825$  and stearic –  $R^2=0,6224$ ) during biodegradation (substrate (BOD<sub>5</sub>) loading  $0,2\pm 0,4\text{gO}_2/(\text{g}\cdot\text{d})$ )



Rys. 4. Zmiana wartości ChZT ( $R^2=0,9869$ ) i zawartości kwasów nienasyconych (oleinowy –  $R^2=0,3833$ , linolowy –  $R^2=0,3602$ ) podczas procesu biodegradacji (obciążenie osadu ładunkiem BZT<sub>5</sub>:  $0,2\pm 0,4\text{gO}_2/(\text{g}\cdot\text{d})$ )  
 Fig. 4. Variation in COD ( $R^2=0,9869$ ) and unsaturated acid concentration (oleic –  $R^2=0,3833$  and linoleic –  $R^2=0,3602$ ) during biodegradation (substrate (BOD<sub>5</sub>) loading  $0,2\pm 0,4\text{gO}_2/(\text{g}\cdot\text{d})$ )



Rys. 5. Zmiana wartości ChZT ( $R^2=0,9472$ ) i zawartości kwasów nasyconych (palmitynowy –  $R^2=0,2302$ , stearynowy –  $R^2=0,8903$ ) podczas procesu biodegradacji (obciążenie osadu ładunkiem BZT<sub>5</sub>:  $>0,4\text{gO}_2/(\text{g}\cdot\text{d})$ )  
 Fig. 5. Variation in COD ( $R^2=0,9472$ ) and saturated acid concentration (palmitic –  $R^2=0,2302$  and stearic –  $R^2=0,8903$ ) during biodegradation (substrate (BOD<sub>5</sub>) loading  $>0,4\text{gO}_2/(\text{g}\cdot\text{d})$ )



Rys. 6. Zmiana wartości ChZT ( $R^2=0,9472$ ) i zawartości kwasów nienasyconych (oleinowy –  $R^2=0,7931$ , linolowy –  $R^2=0,8026$ ) podczas procesu biodegradacji (obciążenie osadu ładunkiem BZT<sub>5</sub>:  $>0,4\text{gO}_2/(\text{g}\cdot\text{d})$ )  
 Fig. 6. Variation in COD ( $R^2=0,9472$ ) and unsaturated acid concentration (oleic –  $R^2=0,7931$  and linoleic –  $R^2=0,8026$ ) during biodegradation (substrate (BOD<sub>5</sub>) loading  $>0,4\text{gO}_2/(\text{g}\cdot\text{d})$ )

## Podsumowanie

W przypadku zanieczyszczeń organicznych występujących w ściekach, zwłaszcza charakteryzujących się dużą wartością współczynnika podziału oktanol/woda ( $\log K_{ow}$ ), uzyskane krzywe tendencji miały niskie dopasowania, dlatego nie uzyskano jednoznacznych zależności między analizowanymi wskaźnikami jakościowymi. Dodatkową trudnością było równoczesne występowanie dwóch zjawisk – powstawania wolnych kwasów tłuszczowych w wyniku hydrolizy oraz ich rozkładu na drodze przemian biologicznych. Porównując wyniki oznaczania wolnych kwasów tłuszczowych z wartością ChZT ścieków stwierdzono następujący związek między ich zawartością a szybkością zmniejszania się wartości ChZT ścieków:

– przy małym obciążeniu osadu czynnego ładunkiem substratów wielokrotnym wzrostem i spadkiem ilości kwasów tłuszczowych towarzyszył najszybszy spadek wartości ChZT w czasie trwania procesu biodegradacji,

– przy średnim obciążeniu osadu wystąpiły już różnice w występowaniu kwasów tłuszczowych; nasycone kwasy tłuszczowe (palmitynowy i stearynowy) wykazywały podobną tendencję, jak przy małym obciążeniu osadu, natomiast ilość kwasów nienasyconych (oleinowy i linolowy) najpierw wzrastała, a następnie malała w pierwszych sześciu godzinach procesu; jednocześnie spadek wartości ChZT był już wolniejszy niż poprzednio, czyli w ściekach nadal pozostawały nierozłożone związki organiczne,

– przy dużym obciążeniu osadu czynnego ładunkiem substratów tendencja występowania nasyconych kwasów tłuszczowych nadal wykazywała wahania, natomiast w przypadku kwasów nienasyconych najpierw obserwowano zahamowanie procesu w drugiej godzinie procesu, a dopiero potem wzrost i następnie spadek, podobnie jak przy średnim obciążeniu osadu; jednocześnie stwierdzono najwolniejszy spadek wartości ChZT ścieków w czasie.

Praca została sfinansowana z grantów NN523 5535 38 oraz 08/040/RGH15/0029.

## LITERATURA

1. J. WU, G. YAN, G. ZHOU, T. XU: Wastewater COD biodegradability fractionated by simple physical-chemical analysis. *Chemical Engineering Journal* 2014, Vol. 258, pp. 450–459.
2. C. FALL, E. MILLÁN-LAGUNAS, K. M. BÁ, I. GALLEGO-ALARÓN, D. GARCÍA-PULIDO, C. DÍAZ-DELGADO, C. SOLÍS-MORELOS: COD fractionation and biological treatability of mixed industrial wastewaters. *Journal of Environmental Management* 2012, Vol. 113, pp. 71–77.
3. E. DULEKGURGEN, S. DOĞRUEL, Ö. KARAHAN, D. ORHON: Size distribution of wastewater COD fractions as an index for biodegradability. *Water Research* 2006, Vol. 40, No. 2, pp. 273–282.
4. C. PRASSE, D. STAALTER, U. SCHULTE-OEHLMANN, J. OEHLMANN, T. A. TERNES: Spoilt for choice: A critical review on the chemical and biological assessment of current wastewater treatment technologies. *Water Research* 2015, Vol. 87, pp. 237–270.
5. I. MICHAEL-KORDATOU, C. MICHAEL, X. DUAN, X. HE, D. D. DIONYSIOU, M. A. MILLS, D. FATTA-KASSINOS: Dissolved effluent organic matter: Characteristics and potential implications in wastewater treatment and reuse applications. *Water Research* 2015, Vol. 77, pp. 213–248.
6. H. YOSHIDA, T. H. CHRISTENSEN, T. GUILDAL, C. SCHEUTZ: A comprehensive substance flow analysis of a municipal wastewater and sludge treatment plant. *Chemosphere* 2015, Vol. 138, pp. 874–882.
7. H. HAMID, C. ESKICIOGLU: Fate of estrogenic hormones in wastewater and sludge treatment: A review of properties and analytical detection techniques in sludge matrix. *Water Research* 2012, Vol. 46, No. 18, pp. 5813–5833.
8. N. T. MKHIZE, T. A. M. MSAGATI, B. B. MAMBA, M. MOMBA: Determination of volatile fatty acids in wastewater by solvent extraction and gas chromatography. *Physics and Chemistry of the Earth* 2014, Vol. 67–69, pp. 86–92.
9. L. NEVES, M. A. PEREIRA, M. M. ALVES: Detection and quantification of long chain fatty acids in liquid and solid samples and its relevance to understand anaerobic digestion of lipids. *Bioresource Technology* 2009, Vol. 100, pp. 91–96.
10. S. WERLE, M. DUDZIAK: Analysis of organic and inorganic contaminants in dried sewage sludge and by-products of dried sewage sludge gasification. *Energies* 2014, Vol. 7, No. 1, pp. 462–476.
11. E. ŁOBOS-MOYSA, M. DUDZIAK, M. BODZEK, Badania wpływu kwasów tłuszczowych i steroli na skuteczność oczyszczania ścieków osadem czynnym w układzie porcjowym (Effect of fatty acids and sterols on the efficiency of wastewater treatment by the activated sludge process in a batch system). *Ochrona Środowiska* 2010, vol. 32, nr 2, ss. 53–56.
12. M. H. HUANG, Y. M. LI, G. W. GU: Chemical composition of organic matters in domestic wastewater. *Desalination* 2010, Vol. 262, pp. 36–42.
13. A. GONZALEZ CASADO, E. J. ALONSO HERNANDEZ, J. L. VILCHEZ: Determination of fatty acids (C8–C22) in urban wastewater by GC-MS. *Water Research* 1998, Vol. 32, No. 10, pp. 3168–3172.
14. N. RASIT, A. IDRIS, R. HARUN, W. A. W. A. K. GHANI: Effects of lipid inhibition on biogas production of anaerobic digestion from oily effluents and sludges: An overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2015, Vol. 45, No. C, pp. 351–358.
15. E. ŁOBOS-MOYSA: The application of ultrasonic in oily wastewater treatment by biological methods. Proceedings of the 42<sup>nd</sup> International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering, Tatranské Matliare (Slovakia) 2015, pp. 915–922.
16. Z. ZONTA, M. M. ALVES, X. FLOTATS, J. PALATSI: Modelling inhibitory effects of long chain fatty acids in the anaerobic digestion process. *Water Research* 2013, Vol. 47, No. 3, pp. 1369–1380.

**Lobos-Moysa, E. The Effect of Substrate-Loading on the Free Fatty Acids Presence in Wastewater. *Ochrona Środowiska* 2016, Vol. 38, No. 2, pp. 49–52.**

**Abstract:** The impact of various organic loading values (measured as  $BOD_5$ ) of activated sludge in the range of  $<0.2 gO_2/(g \cdot d)$ ,  $0.2–0.4 gO_2/(g \cdot d)$  and  $>0.4 gO_2/(g \cdot d)$  on the treatment effectiveness of synthetic municipal wastewater with an addition of edible rape oil was investigated. The wastewater biodegradation was conducted by an activated sludge method under aerobic conditions. The process effectiveness was evaluated on the basis of the amount of organic compounds present, i.e. COD as well as free long-chain fatty acids (LCFAs).

The LCFA content in wastewater was determined by the proprietary method employing gas chromatographer Saturn 2100T (Varian) with individual fatty acid standards and their mixture (C8:0–C24:0). In the raw wastewater the highest concentration of saturated palmitic acid ( $46–156 mg/m^3$ ) and of unsaturated oleic ( $78–180 mg/m^3$ ) and linoleic ( $0–190 mg/m^3$ ) acids was observed. It was demonstrated that in the bioreactors both a decrease and an increase in the free LCFA concentration did take place. At the same time, a slow decrease in COD within 24 hours of the process was recorded.

**Keywords:** Wastewater treatment, biodegradation, activated sludge, long chain fatty acids (LCFAs).