



Anna Wiejak*

OZNACZANIE FOSFORU W ŚCIEKACH

Zawartość fosforu jest jednym z parametrów kontrolowanych podczas określania skuteczności oczyszczania ścieków przez małe domowe oczyszczalnie. Przedmiotem badań opisanych w artykule było wybranie optymalnych parametrów metody oznaczania fosforu ogólnego po utlenianiu nadtlenodwusiarczaniem oraz wyznaczenie stopnia redukcji fosforu w ściekach oczyszczonych z małej przydomowej oczyszczalni ścieków zainstalowanej pod Łodzią i drugiej, znajdującej się na terenie ITB.

1. Wstęp

Dla wielu miejscowości w Polsce położonych na terenach niezurbanizowanych problem oczyszczania ścieków jest nadal nierozwiązany. Niedostateczne wyposażenie tych terenów w infrastrukturę techniczną powoduje, że odprowadzane ścieki nie spełniają wymagań sanitarnych i ochrony środowiska [1–3]. Jedną z możliwości poprawy istniejącego stanu jest wykorzystanie przydomowych oczyszczalni ścieków – obiektów obsługujących do 50 mieszkańców, posiadających odpowiednią skuteczność usuwania zanieczyszczeń [4–8]. Ostatnio mamy do czynienia z niespotykaną dotychczas w Polsce skalą inwestycji z wykorzystaniem systemów indywidualnej asenizacji. Na rynku pojawia się wielu nowych, polskich i zagranicznych producentów oczyszczalni. Aby zgodnie z prawem budowlanym wprowadzić je do obrotu, producent na podstawie raportów z odpowiednich badań powinien wystawić deklarację zgodności wyrobu z normą zharmonizowaną i oznakować wyrób znakiem CE. Wymagania te zawarte są w ustawie z dnia 16 kwietnia 2004 r. o wyrobach budowlanych [9]. Podstawą do wystawienia deklaracji zgodności jest raport ze wstępnych badań typu przeprowadzonych zgodnie z PN-EN 12566-3 [10], potwierdzających wymagane własności techniczne i użytkowe wyrobu. Obejmują one: badanie wytrzymałości konstrukcji oraz sprawdzenie zgodności wyrobu z obliczeniami, badanie skuteczności oczyszczania, badanie wodoszczelności oraz badanie trwałości. Skuteczność oczyszczania ścieków musi gwarantować spełnienie wymagań rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub ziemi oraz

* mgr inż. – Zakład Materiałów Budowlanych ITB

w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego [11]. Najwyższe dopuszczalne wskaźniki zanieczyszczeń przyjęte dla oczyszczonych ścieków bytowych i komunalnych wprowadzonych do wód, określone w odniesieniu do oczyszczalni przeznaczonej dla równoważnej liczby mieszkańców poniżej 2000, wynoszą:

- pięciodobowe biochemiczne zapotrzebowanie tlenu BZT₅ – 40 mg O₂/l,
- chemiczne zapotrzebowanie tlenu ChZT – 150 mg O₂/l,
- zawiesiny ogólne – 50 mg/l,
- azot ogólny – 30 mg N/l,
- fosfor ogólny – 5 mg P/l.

Azot ogólny i fosfor ogólny limitowane są wyłącznie w ściekach wprowadzanych do jezior i ich dopływów oraz bezpośrednio do sztucznych zbiorników wodnych usytuowanych na wodach płynących. Jeżeli ścieki odprowadzane są do ziemi, w granicach gruntu stanowiącego własność wprowadzającego – BZT₅ ścieków dopływających musi być zredukowane co najmniej o 20%, a zawartość zawiesin ogólnych co najmniej o 50%.

Badania typu muszą potwierdzić uzyskanie wymaganych wskaźników skuteczności oczyszczania w pełnym cyklu badawczym, uszczegółowionym w PN-EN 12566-3, trwającym minimum 40 tygodni. Każda oczyszczalnia, bez względu na swoją konstrukcję, która spełnia wymagania PN-EN 12566-3 i rozporządzenia Ministra Środowiska, jest dopuszczona do powszechnego stosowania. W celu oceny efektywności oczyszczania sprawdza się takie wskaźniki jakości ścieków surowych i oczyszczonych, jak: chemiczne zapotrzebowanie na tlen (ChZT), biochemiczne zapotrzebowanie na tlen (BZT), ilość zawiesiny, zawartość azotu i fosforu ogólnego. Mogą być mierzone także następujące parametry: pH, przewodność i stężenie tlenu rozpuszczonego. Analiza pozwala na ocenę stopnia zanieczyszczenia ścieków odprowadzanych z oczyszczalni oraz ocenę efektywności usuwania poszczególnych zanieczyszczeń wyrażoną w procentach redukcji (wskaźnik skuteczności), liczoną według wzoru

$$R = \frac{P_i - P_o}{P_i}$$

w którym: P_i – wartość parametru na wejściu do oczyszczalni,
 P_o – wartość parametru na wyjściu z oczyszczalni.

W Laboratorium Materiałów Budowlanych wdrożono dotychczas metody badań służące ocenie współczynników redukcji ChZT, BZT i zawiesiny oraz normę dotyczącą pomiaru pH.

Celem podjętego w 2011 r. tematu jest między innymi wdrożenie normy PN-EN ISO 6878 [12], według której określa się zawartość fosforu w wodzie i ściekach.

Mianem fosforu ogólnego określa się sumę stężeń związków fosforu. Fosfor może występować w wodzie i ściekach jako:

- ortofosforany, które stanowią około 50–70% fosforu ogólnego,
- polifosforany, będące składnikiem syntetycznych środków piorących,
- związki organiczne fosforu pochodzenia naturalnego, wchodzące w skład komórek organizmów, wirusów, witamin, dostające się do środowiska w czasie rozkładu organizmów żywych i wydaliny tych organizmów.

Chemiczne formy fosforanów i polifosforanów zależą od składu ścieków, przede wszystkim od odczynu pH, oraz obecności innych kationów, w szczególności: Ca, Mg, Al, Zn [13].

Poniżej zamieszczono podawane w wybranej przykładowo literaturze stężenia związków fosforowych w ściekach komunalnych, przedstawione jako P ogólny w mg P/dm³:

- Klimiuk i in. (2003) 6,0 – 13,8 [13],
- Styka (2004) 1,8 – 10,3 [14],
- Heidrich (2005) 12,0 [15],
- Gromiec (2005) 13,6 – 20 [16],
- Bernacka i in. (2001) 6,8 – 22,4 [1],
- Metcalf (2003) 4,0 – 12,0 [17],
- Łomotowski i in. (2002) 6,0 – 23,0 [18].

Zawartość nawet niewielkiej ilości tego pierwiastka w wodach śródlądowych jest przyczyną natychmiastowych zakwitów glonów i wodorostów, które w procesie obumierania ulegają bakteriologicznej degradacji. Powoduje to z kolei deficyt rozpuszczonego tlenu, wpływający na obumieranie ryb [19]. Ze względu na dużą szkodliwość fosforu dla środowiska wskazane jest określanie jego zawartości w ściekach oczyszczonych odprowadzanych do gruntu lub wód powierzchniowych.

Związki organiczne fosforu stanowią poważny problem przy oczyszczaniu ścieków. Wyniki uzyskane w klasycznych metodach biologicznego oczyszczania ścieków nie zawsze pozwalają na wystarczającą redukcję fosforu. Usunięcie fosforu organicznego ze ścieków jest trudne i może nastąpić w wyniku destrukcji w procesie utlenienia chemicznego lub anaerobowej biodegradacji związków organicznych zawierających fosfor. Usuwanie fosforu ze ścieków metodą biologiczną jest oparte na wykorzystaniu specyficznych bakterii osadu czynnego (zwanymi bakteriami fosforowymi), które są zdolne do gromadzenia fosforu w swojej biomacie w zwiększonych ilościach (> 2% P w suchej masie osadu), niż wynika to z ich zapotrzebowania metabolicznego.

2. Metoda oznaczania fosforu ogólnego w ściekach surowych i oczyszczonych

Oznaczenie fosforu ogólnego jest przeprowadzane według PN-EN ISO 6878:2006. Ponieważ fosfor występuje w ściekach pod różnymi postaciami, konieczne jest przeprowadzenie związków fosforu w ortofosforany. W tym celu stosuje się mineralizację z nadtlenodwusiarczanem potasu lub – jeśli wymagane są bardziej drastyczne warunki – mineralizację kwasem azotowym i kwasem siarkowym. W omawianych badaniach wybrano metodę z utlenianiem nadtlenodwusiarczanem potasu, gdzie proces mineralizacji prowadzony jest przez ogrzewanie zakwaszonych, przesączonych próbek ścieków w autoklawie. Próbkę mineralizuje się przez 30 min w temperaturze około 120°C. Jony ortofosforanowe w kwaśnym roztworze zawierającym jony molibdenianowe i jony antymonu tworzą kompleksy fosforomolibdenianu amonu. Redukcja kompleksu kwa-

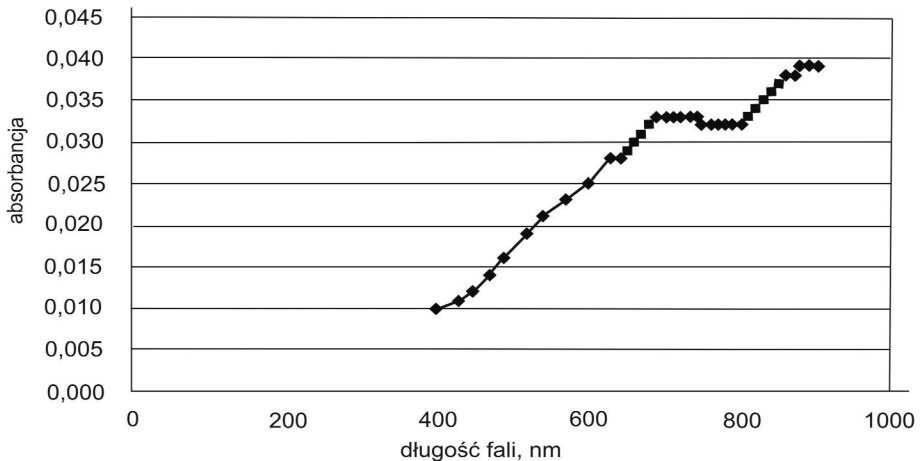
sem askorbinowym tworzy intensywnie zabarwiony kompleks błękitu molibdenowego. Mierzy się absorbancję roztworów, odnosząc wynik do krzywej kalibracji (roztwory o zawartości ortofosforanów od 0,04 mg P/l do 0,4 mg P/l). Krzywa wzorcowa jest przygotowywana w taki sam sposób jak próbki ścieków.

3. Pomiar zawartości fosforu ogólnego w ściekach surowych i oczyszczonych

3.1. Sprawdzenie optymalnej długości fali

W celu sprawdzenia optymalnej długości fali do pomiarów określono zależność od długości fali. Wyniki zamieszczono na rysunku 1.

Najwyższą absorbancję uzyskano przy długości fali około 880 nm. Jest ona znacząco wyższa, około 30%, niż przy długości 700 nm. Zdecydowano się prowadzić pomiary przy długości fali 880 nm, przy której czułość metody jest największa.



Rys. 1. Zależność absorbancji od długości fali

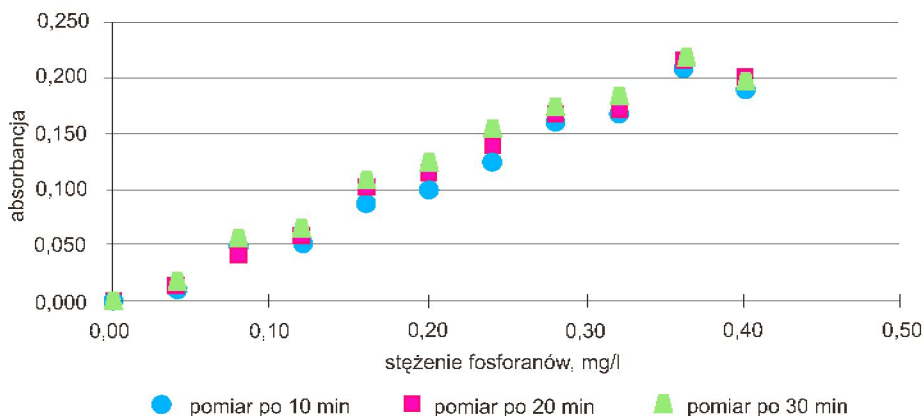
Fig. 1. Relationship between absorbance and wavelength

3.2. Zmienność krzywej kalibracji w zależności od czasu pomiaru

Norma zaleca wykonanie pomiarów absorbancji roztworów w czasie od 10 min do 30 min po dodaniu ostatniego z odczynników. W tym czasie zmienia się natężenie barwy roztworów. Aby wybrać optymalny czas wykonania pomiarów, zmierzono absorbancję roztworów po upływie: 10 min, 20 min, 30 min, obserwując zmienność wyniku w czasie. Pomiary zamieszczono w tablicy 1 i na rysunku 2.

Tablica 1. Zależność przebiegu krzywej kalibracyjnej od czasu pomiaru
 Table 1. Relationship between calibration graph and measurement time

Stężenie fosforanów mg/l	Absorbancja		
	pomiar po 10 min	pomiar po 20 min	pomiar po 30 min
0,00	0,000	0,000	0,000
0,04	0,011	0,013	0,016
0,08	0,047	0,044	0,056
0,12	0,053	0,060	0,066
0,16	0,088	0,103	0,110
0,20	0,101	0,115	0,126
0,24	0,127	0,139	0,153
0,28	0,160	0,169	0,174
0,32	0,167	0,171	0,186
0,36	0,206	0,215	0,216
0,40	0,190	0,201	0,198



Rys.2. Zależność przebiegu krzywej kalibracyjnej od czasu pomiaru
 Fig.2. Relationship between calibration graph and measurement time

W miarę upływu czasu wzrasta absorbancja roztworów. Jednakże pomiary absorbancji przeprowadzane po upływie około 20 min po sporządzeniu roztworów nie odbiegają znacząco od tych, które wykonano po upływie 30 min. Widoczna jest jednak różnica pomiędzy czasem 10 min i dłuższym. Stąd wniosek, że pomiary należy prowadzić po upływie co najmniej 20 min od przygotowania roztworów.

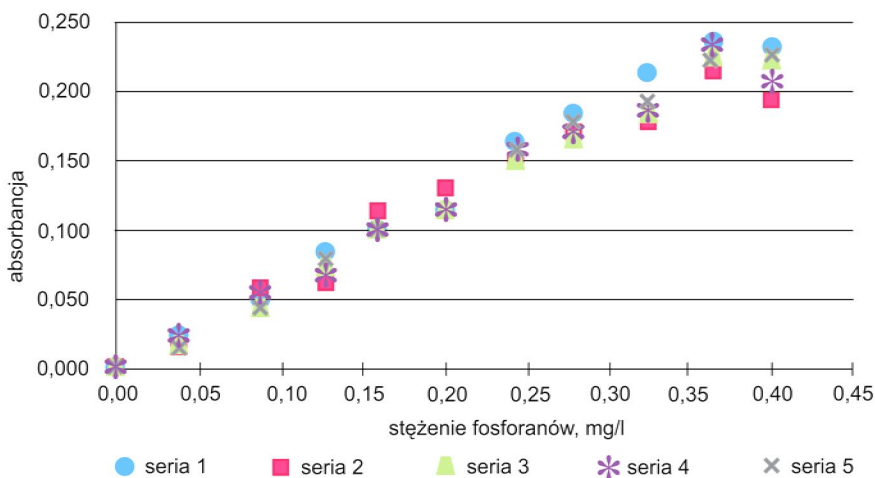
3.3. Powtarzalność krzywej kalibracyjnej

Sprawdzono powtarzalność krzywej kalibracji, sporządzając krzywe w pięciu różnych dniach pomiarowych. Wyniki zamieszczono w tablicy 2 i na rysunku 3.

Tablica 2. Powtarzalność krzywej kalibracji

Table 2. Repeatability of calibration graph

Stężenie fosforanów mg/l	Absorbancja				
	seria 1	seria 2	seria 3	seria 4	seria 5
0,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,04	0,021	0,016	0,018	0,016	0,019
0,08	0,052	0,056	0,048	0,047	0,053
0,12	0,081	0,066	0,075	0,069	0,078
0,16	0,102	0,110	0,102	0,101	0,102
0,20	0,116	0,126	0,117	0,114	0,115
0,24	0,160	0,153	0,154	0,159	0,158
0,28	0,184	0,174	0,174	0,176	0,182
0,32	0,206	0,186	0,189	0,190	0,194
0,36	0,226	0,216	0,220	0,221	0,219
0,40	0,223	0,198	0,218	0,209	0,220



Rys.3. Powtarzalność krzywej kalibracji

Fig.3. Repeatability of calibration graph

Pomiary wskazują na dużą powtarzalność krzywej kalibracji. Dlatego w pracy rutynowej wystarczający jest pomiar kontrolny wzorca przeprowadzony dla każdej serii próbek, a ponowną krzywą kalibracji należy wykonywać każdorazowo przy zmianie odczynników.

3.4. Oznaczanie zawartości fosforu w ściekach

Zawartość fosforu w ściekach jest bardzo zmienna. Zależy do ilości zużywanych przez gospodarstwo domowe detergentów, środków czystości, częstotliwości gotowania, używania różnorodnych produktów o różnej zawartości fosforu. Zmienność ta przekłada się na różnorodną zawartość fosforu w ściekach surowych. Natomiast zawartość fosforu w ściekach oczyszczonych uzależniona jest nie tylko od jego poziomu w ściekach surowych oraz od efektywności ich oczyszczania przez przydomową oczyszczalnię ścieków.

Oznaczono zawartość fosforu ogólnego w próbkach ścieków z dwóch oczyszczalni (I i II). Wyniki przedstawiono w tablicy 3.

Tablica 3. Wyniki badań dotyczących zawartości fosforu w próbkach ścieków z dwóch oczyszczalni
Table 3. Results of phosphorus content tests in sewage from two wastewater treatment systems

Data poboru ścieków	Rodzaj ścieków	Zawartość fosforu mg P/l	Stopień redukcji (wskaznik skuteczności) %
12.10.2011	I surowe	2,3	80
	I oczyszczone	0,46	
19.10.2011	I surowe	0,92	60
	I oczyszczone	0,37	
28.10.2011	I surowe	6,2	82
	I oczyszczone	1,1	
	II surowe	5,3	19
	II oczyszczone	4,3	
16.11.2011	I surowe	6,3	38
	I oczyszczone	3,9	
	II surowe	4,8	29
	II oczyszczone	3,4	

Wstępne pomiary wskazują, że określona zawartość fosforu w badanych ściekach nie odbiega od danych zawartych w literaturze, określających ilość fosforu w ściekach komunalnych. Współczynnik redukcji fosforu wynosi około 30% w przypadku każdej z testowanych oczyszczalni. Należy to jednak potwierdzić w serii badań przeprowadzonych zgodnie z wymaganiami PN-EN 12566-3.

4. Podsumowanie

Wstępne badania oznaczania fosforu ogólnego wykonane według PN-EN ISO 6878 [12] pozwoliły oszacować niektóre czynniki mające wpływ na błędy pomiaru:

- czas, po którym można przeprowadzać pomiary po sporządzeniu krzywej kalibracyjnej – od 20 min do 30 min,
- długość fali – wybrano 880 nm,
- powtarzalność krzywej kalibracyjnej.

Określono, że konieczne jest co najmniej 100-krotne rozcieńczenie próbek ścieków surowych i co najmniej 10-krotne ścieków oczyszczonych w celu uzyskania wyników absorbancji zawierającej się w krzywej kalibracyjnej.

Wstępne pomiary wskazują, że współczynnik redukcji fosforu wynosi około 30% dla każdej z badanych oczyszczalni, ale należy to jednak potwierdzić w serii badań przeprowadzonej zgodnie z wymaganiami PN-EN 12566-3.

Bibliografia

- [1] Bernacka J., Pawłowska L., Krobski A.: Wysoko efektywne oczyszczanie ścieków w Polsce w świetle procesów dostosowanych do przepisów Unii Europejskiej. Instytut Ochrony Środowiska, Warszawa 2001
- [2] Sikorski M., Ozimek T., Skarbek R.: Oczyszczanie ścieków bytowo-gospodarczych w rolnictwie i na wsi. Zanieczyszczenia obszarowe pochodzące z rolnictwa i możliwość ich ograniczenia. Biuro Programu UNEP/WHO. Warszawa 1995
- [3] Ustawa z dnia 7 czerwca 2001 r. o zbiorowym zaopatrzeniu w wodę i zbiorowym odprowadzaniu ścieków. Dz. U. 2001, nr 72, poz. 747
- [4] Błażejowski R.: Innowacje w oczyszczaniu małych ilości ścieków. *Wodociągi i kanalizacja*, 7, 2006
- [5] Chmielewski K., Ślizgowski R.: Charakterystyka ilościowa ścieków dopływających do przydomowej oczyszczalni z pojedynczego gospodarstwa wiejskiego. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, 9, 2008
- [6] Osmólska-Mróż B.: Lokalne systemy unieszkodliwiania ścieków – poradnik. Instytut Ochrony Środowiska, Warszawa 1995
- [7] Mazurkiewicz J.: Oczyszczalnie przydomowe – stan obecny, najnowsze technologie i perspektywy rozwoju. *Przegląd Komunalny*, 11, 2007
- [8] Mazurkiewicz J.: Skuteczność usuwania zanieczyszczeń przez przydomowe oczyszczalnie ścieków. Konferencja Naukowa „Kanalizacja terenów niezurbanizowanych”. Poznań, 20–21 listopada 2008
- [9] Ustawa z dnia 16 kwietnia 2004 r. o wyrobach budowlanych, Dz. U. 2004, nr 92, poz. 881
- [10] PN-EN 12566-3:2005 Małe oczyszczalnie ścieków dla obliczeniowej liczby mieszkańców (OLM) do 50. Część 3: Kontenerowe i/lub montowane na miejscu budowy domowe oczyszczalnie ścieków

- [11] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego. Dz. U. 2006, nr 137, poz. 984
- [12] PN-EN ISO 6878:2006 Jakość wody. Oznaczanie fosforu. Metoda spektrofotometryczna z molibdenianem amonu
- [13] Klimiuk E., Łebkowska M.: Biotechnologia w ochronie środowiska. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2003
- [14] Styka W.: Ocena udziału defosfatacji denitryfikacyjnej w usuwaniu fosforu w reaktorach SRB. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, 12, 2004, s. 436–441
- [15] Heidrich Z.: Aspekty technologiczno-ekonomiczne stosowania różnych koagulantów w procesie wstępnej koagulacji objętościowej, *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, 1, 2005, s. 24–29
- [16] Gromiec M. J.: Ocena usuwania C, N, P w bezreagentowej technologii „BIOSET” na przykładzie danych z pracy oczyszczalni ścieków w Węgorzewie. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, 7–8, 2005, s. 46–53
- [17] Metcalf & Eddy Inc. „Wastewater Engineering: Treatment and Reuse”, fourth edition. McGraw-Hill Higher Education, 2003
- [18] Łomotowski J., Szpindor A.: Nowoczesne systemy oczyszczania ścieków. Wydawnictwo Arkady, Warszawa 1999
- [19] Weiner J.: Życie i ewolucja biosfery. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1999

DETERMINATION OF PHOSPHORUS IN SEWAGE

Summary

Content of phosphorus is one of the parameters monitored during determination of effectiveness of small, household-based sewage treatment plants. The subject of tests described in this paper was to select the optimal parameters for determination of total phosphorus after peroxodisulfate oxidation and the calculation of phosphorus reduction index in treated sewage from household-based sewage treatment plant near Łódź and the other located in ITB.

Praca wpłynęła do Redakcji 30 XII 2011 r.