

Wpływ odczynnika Fentona na stopień higienizacji wstępnie przefermentowanych osadów ściekowych

*Marcin Dębowski, Marcin Zieliński, Mirosław Krzemieniewski
Uniwersytet Warmińsko–Mazurski, Olsztyn*

1. Wstęp

Niebezpieczeństwo skażenia środowiska wynikające z obecności organizmów patogennych w osadach ściekowych jest jednym z istotnych elementów zagrożenia sanitarnego, który musi być brany pod uwagę przy rozważaniu sposobu dalszego postępowania z tym odpadem [12, 15, 22]. W pełni ustabilizowane osady mają korzystny skład chemiczny, doskonale własności glebotwórcze i na ogół dobrze oddają wodę. Jednak obok tych pożądanych właściwości, są one zwykle zasiedlone przez bakteryjną mikroflorę, w której skład wchodzi: bakterie, wirusy, robaki pasożytnicze, grzyby, pierwotniaki i inne. Wśród nich występują zarówno mikroorganizmy patogene groźne dla człowieka, jak i saprofityczne obojętne z punktu widzenia sanitarnego [12, 15, 27].

Najczęściej stosowane procesy przeróbki osadów ściekowych, w tym stabilizacja beztlenowa czy wapnowanie, nie dają produktu całkowicie bezpiecznego pod względem sanitarnym, a dostające się do gleb zanieczyszczenia biologiczne zakłócają równowagę biocenotyczną i stanowią potencjalne ryzyko dla innych organizmów [7, 12, 17, 29]. Najbogatszymi gatunkowo są osady pochodzące z oczyszczalni ścieków miejskich. Zawierają one organizmy patogene, pochodzące nie tylko od osób chorych lub nosicieli, ale również ze składowisk, rzeźni, i innych źródeł takich jak handel, przemysł i rolnictwo. Organizmy te docierają do oczyszczalni ścieków i są tam wydzielane podczas oczyszczania [15].

Istnieje zatem realna potrzeba modernizacji eksploatowanych obecnie technologii oraz poszukiwania nowych, skutecznych i tanich rozwiązań warunkujących usunięcie z osadu parametrów stanowiących o ich zagrożeniu dla śro-

dowiska. Prowadzić one powinny do poprawienia parametrów odwadniania, a co za tym idzie, ograniczenia objętości i masy osadów, pozwolić na usunięcie substancji organicznych podatnych na zagniwanie, a przede wszystkim powodować wydajne ograniczenie liczby organizmów patogennych i pasożytniczych [17, 21].

Alternatywą, dla obecnie stosowanych metod, mogą stać się nowatorskie techniki, wykorzystywane z powodzeniem w technologii oczyszczania wody i ścieków. Zaliczyć tu można wydajne metody chemiczne, oparte głównie na intensywnym utlenianiu [5, 16, 21]. Jedną z metod pogłębionego utleniania jest tzw. reakcja Fentona zachodząca przy wykorzystaniu H_2O_2 i jonów Fe^{2+} jako katalizatora procesu. Mechanizm reakcji prowadzi do katalitycznego rozkładu H_2O_2 w obecności jonów Fe^{2+} , w wyniku którego generowane są reaktywne rodniki hydroksylowe OH^\bullet o bardzo wysokim potencjale utleniającym wynoszącym 2,8 V [5].

Celem pracy było określenie możliwości wykorzystania reakcji pogłębionego utleniania z zastosowaniem odczynnika Fentona w procesie higienizacji wstępnie przefermentowanych osadów ściekowych oraz porównanie uzyskanych rezultatów z techniką wykorzystującą jedynie kondycjonowanie z zastosowaniem soli Fe^{2+} oraz H_2O_2 .

2. Metodyka badań

W eksperymencie wykorzystano osad prefermentowany, pochodzący z ZKF oczyszczalni ścieków miejskich, którego charakterystyka fizykochemiczna oraz mikrobiologiczna przedstawiona została w tabeli 1.

Doświadczenia przebiegały w trzech etapach, przy zastosowaniu stanowisk badawczych odpowiadających skali laboratoryjnej. Przeprowadzono je w temperaturze otoczenia mieszczącej się w zakresie od 19°C do 22°C. Kolejne etapy badań różniły się rodzajem reagentów chemicznych wprowadzanych do układu technologicznego. W zależności od części doświadczenia do masy analizowanych osadów ściekowych dozowano:

- Etap I – jony żelaza II w postaci stałej $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,
- Etap II – nadtlenek wodoru (H_2O_2) w postaci 30% roztworu perhydroflu,
- Etap III – jony żelaza II w postaci stałej $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ oraz nadtlenek wodoru (H_2O_2) w postaci 30% roztworu perhydroflu – odczynnik Fentona.

Dawki reagentów chemicznych wykorzystywanych w eksperymencie przedstawia tabela 2.

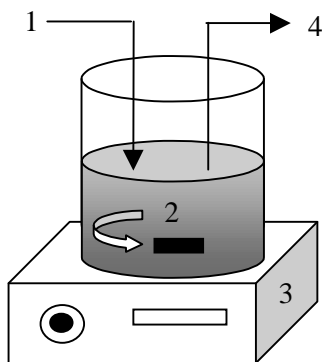
Tabela 1. Charakterystyka osadu ściekowego wykorzystywanego w doświadczeniu
Table 1. Characteristics of sewage sludge used in experiment

Parametr	Jednostka	Wartość min.	Wartość max.	Średnia
Uwodnienie	[%]	98,6	97,3	97,95
Opór właściwy filtracji	[m/kg]	$1,597 \cdot 10^{15}$	$1,938 \cdot 10^{15}$	$1,768 \cdot 10^{15}$
CSK	[s]	917	1196	1056
Sucha masa	[g/dm ³]	14,080	27,030	20,555
Substancje mineralne	[g/dm ³]	5,800	12,260	8,915
Substancje lotne	[g/dm ³]	7,820	14,770	11,295
ChZT filtratu	[mg O ₂ /dm ³]	408,7	621,2	514,9
P-PO ₄ filtratu	[mg P-PO ₄ /dm ³]	81,7	129,6	105,6
N og. filtratu	[mg N/dm ³]	484,4	675,1	579,7
N – NH ₄ filtratu	[mg N– NH ₄ /dm ³]	413,0	576,0	494,5
Odczyn	[pH]	7,43	8,62	8,02
Bakterie grupy coli	[NPL/g s.m.o.]	$6,2 \cdot 10^5$	$7,4 \cdot 10^5$	$6,8 \cdot 10^5$
Bakterie coli typu kałowego	[NPL/g s.m.o.]	$5,4 \cdot 10^5$	$5,8 \cdot 10^5$	$5,6 \cdot 10^5$
Clostridium perfringens	[JTK/g s.m.o.]	$0,8 \cdot 10^4$	$1,6 \cdot 10^4$	$1,2 \cdot 10^4$
Bakterie rodzaju Salmonella	-	obecne	obecne	obecne

Tabela 2. Dawki reagentów chemicznych wykorzystywanych podczas eksperymentu
Table 2. Doses of chemical reagents used in experiment

Dawka	ETAP I	ETAP II	ETAP III	
	Fe ²⁺ [g/dm ³]	H ₂ O ₂ [g/dm ³]	odczynniki Fentona	
			Fe ²⁺ [g/dm ³]	H ₂ O ₂ [g/dm ³]
1	0,25	1,00	0,25	1,00
2	0,50	2,00	0,50	2,00
3	0,75	3,00	0,75	3,00
4	1,00	4,00	1,00	4,00
5	1,50	6,00	1,50	6,00
6	2,00	8,00	2,00	8,00

Każda seria badawcza tej części eksperymentu podzielona została na sześć wariantów technologicznych różniących się między sobą dawkami reagentów chemicznych wprowadzanych do układu. Dawki odczynników zostały dobrane w oparciu o badania wstępne oraz na podstawie danych literaturowych.



1. Reagenty chemiczne
2. Analizowane osady ściekowe
3. Mieszadło magnetyczne
4. Próby do analiz

Rys. 1. Schemat stanowiska badawczego

Fig. 1. Diagram of experimental stand

Badania przeprowadzono przy wykorzystaniu modelowych reaktorów laboratoryjnych o objętości czynnej $1,5 \text{ dm}^3$ wyposażonych w mieszadła magnetyczne (rysunek 1). Testowane osady ściekowe wprowadzano do reaktora w ilości $1,0 \text{ dm}^3$, na początku cyklu doświadczalnego, a następnie dozowano reagenty chemiczne. W przypadku etapu trzeciego jako pierwsze do masy osadowej wprowadzano założone dawki Fe^{2+} , a następnie po 10 minutach H_2O_2 w stałym stosunku wagowym $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ wynoszącym 1 : 4.

Przez pierwsze 30 minut trwania eksperymentu osady ściekowe mieszano z wydajnością 200 obrotów/min. przy wykorzystaniu mieszadeł magnetycznych, w celu równomiernego rozprowadzenia wykorzystanych reagentów chemicznych, a następnie pozostawiano nieruchomo do przereagowania.

Czas zatrzymania osadów ściekowych w reaktorach wynosił 24 h. Próby do analiz pobierano bezpośrednio z reaktorów na początku cyklu przed wprowadzeniem do układu technologicznego reagentów chemicznych oraz po 24 zatrzymania osadów ściekowych w układzie.

W trakcie badań kontrolowano:

- bakterie grupy *coli*,
- bakterie *coli* typu kałowego,
- bakterie z rodzaju *Salmonella*,
- przetrwalnikowe formy *Clostridium perfringens*.

Pod kątem obecności bakterii grupy *coli* oraz bakterii *coli* typu kałowego osady analizowano według Polskiej Normy PN-EN-ISO 9308-1:2002(U).

Bakterie z rodzaju *Salmonella* przemnażano na podłożu Mullera-Kauffmana, a następnie bakterie izolowano na stałym podłożu różnicująco-selektywnym S-S. Badania biochemiczne przeprowadzono na testach API 20E firmy BioMerieux. Jeżeli w analizowanych próbach stwierdzono obecność bakterii z rodzaju *Salmonella*, potwierdzano je serologicznie w celu wykrywania zdolności do aglutynacji metodą szkiełkową z użyciem surowicy HM firmy IMMUNOLAB.

W celu stwierdzenia obecności przetrwalnikowych form bakterii z gatunku *Clostridium perfringens* osady ściekowe przebadano według Polskiej Normy PN-EN-ISO 2646-1:2002.

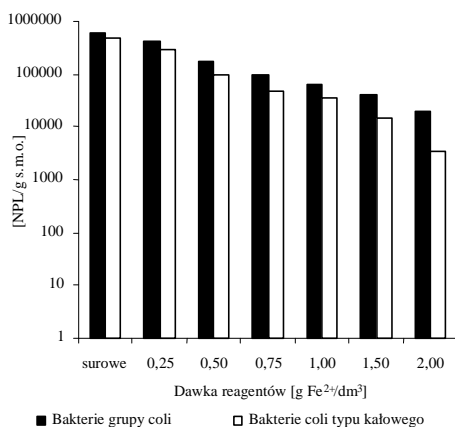
3. Omówienie wyników

Stwierdzono, iż w analizowanym osadzie nie poddanym obróbce chemicznej najbardziej prawdopodobna liczba bakterii z grupy *coli* wynosiła średnio $6,8 \cdot 10^5$ NPL/g s.m.o., bakterii *coli* typu kałowego $5,6 \cdot 10^5$ NPL/g s.m.o., natomiast form przetrwalnikowych bakterii beztlenowych *Clostridium perfringens* $1,2 \cdot 10^4$ JTK/g s.m.o. W części prób zanotowano również obecność bakterii z rodzaju *Salmonella* (tabela 1).

W trakcie przebiegu eksperymentu najskuteczniejszą metodą higienizacji wstępnie przefermentowanego osadu ściekowego okazało się zastosowanie układu pogłębianego utleniania. Zanotowana liczebność bakterii typu *coli* oraz beztlenowców w III etapie badań zależała bezpośrednio od testowanych dawek odczynnika Fentona (rysunek 2). W wariacie pierwszym, gdy do masy osadowej wprowadzono dawkę reagentów chemicznych w ilości $0,25 \text{ g Fe}^{2+}/\text{dm}^3$ oraz $1,0 \text{ g H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$ zagęszczenie bakterii *coli* typu kałowego wyniosło $0,5 \cdot 10^5$ NPL/g s.m.o., bakterii grupy *coli* $1,7 \cdot 10^5$ NPL/g s.m.o., natomiast *Clostridium perfringens* $7,1 \cdot 10^3$ JTK/g s.m.o. (rysunek 4 i 7). Przy zastosowaniu tej dawki odczynnika Fentona stwierdzono obecność bakterii z rodzaju *Salmonella*, która z układu technologicznego została wyeliminowana w wariantach stosujących dawki powyżej $0,50 \text{ g Fe}^{2+}/\text{dm}^3$; $2,0 \text{ g H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$ (tabela 3).

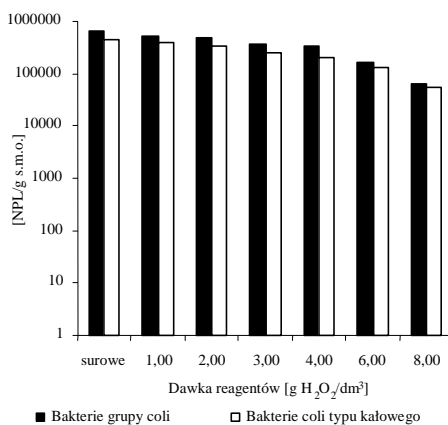
Najniższą liczbę komórek beztlenowców wynoszącą $0,9 \cdot 10^1$ JTK/g s.m.o. zanotowano w przypadku gdy testowane dawki odczynnika Fentona wynosiły $2,0 \text{ g Fe}^{2+}/\text{dm}^3$; $8,0 \text{ g H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$ (rysunek 7). Wprowadzenie do masy wstępnie przefermentowanego osadu ściekowego najwyższej dawki odczynnika Fentona doprowadziło do całkowitego usunięcia z układu komórek bakterii grupy *coli* oraz bakterii *coli* typu kałowego (rysunek 4).

Znacznie gorsze rezultaty związane z higienizacją osadów ściekowych stwierdzono w przypadku gdy do masy osadu dozowano jedynie koagulant nieorganiczny oraz H_2O_2 jako samodzielne środki higienizujące (rysunek 2). Zastosowanie jedynie jonów Fe^{2+} nie pozwoliło na uzyskanie wydajnych końcowych efektów technologicznych związanych z usunięciem zarówno bakterii grupy *coli*, jak i przetrwalnikowych form *Clostridium perfringens* (rysunek 2 i 5). Wariant najskuteczniejszy pozwolił na uzyskanie $2,1 \cdot 10^4$ NPL/g s.m.o. bakterii grupy *coli* oraz $5,9 \cdot 10^3$ NPL/g s.m.o. bakterii *coli* typu kałowego (rysunek 2). Uzyskane wartości znacznie odbiegają od stwierdzonych podczas stabilizacji osadów ściekowych metodami pogłębionego utleniania. Są jednak wyraźnie niższe w stosunku do wartości określonych w osadzie nie przerabianym chemicznie (tabela 1). Wprowadzenie do masy osadowej jedynie koagulantu nieorganicznego powodowało również jedynie nieznaczny wpływ na zmianę liczebności przetrwalnikowych form *Clostridium perfringens* (rysunek 5). Żaden z testowanych wariantów technologicznych wykorzystujących wpływ koagulantu nieorganicznego nie pozwolił na usunięcie z układu bakterii z rodzaju *Salmonella* (tabela 3).



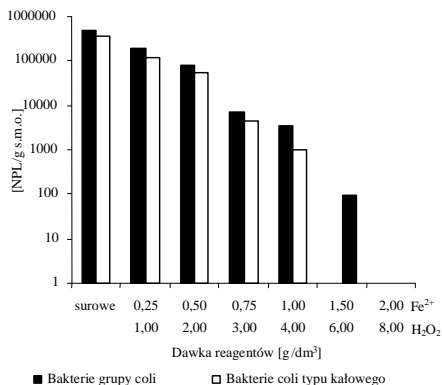
Rys. 2. Ograniczenie NPL bakterii grupy *coli* oraz bakterii *coli* typu kałowego we wstępnie przefermentowanym osadzie ściekowym w I etapie badań

Fig. 2. Reduction of MPN of *coli* group bacteria and *coli* bacteria of fecal type in initially digested sewage sludge in the 1st stage of research



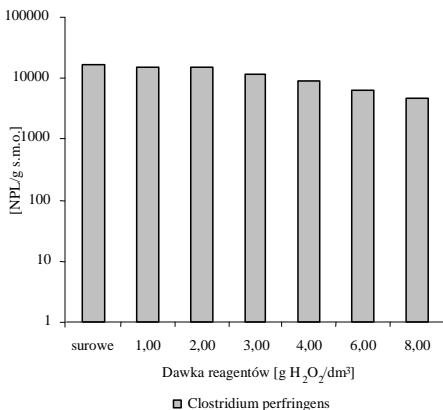
Rys. 3. Ograniczenie NPL bakterii grupy *coli* oraz bakterii *coli* typu kałowego we wstępnie przefermentowanym osadzie ściekowym w II etapie badań

Fig. 3. Reduction of MPN of *coli* group bacteria and *coli* bacteria of fecal type in initially digested sewage sludge in the 2nd stage of research



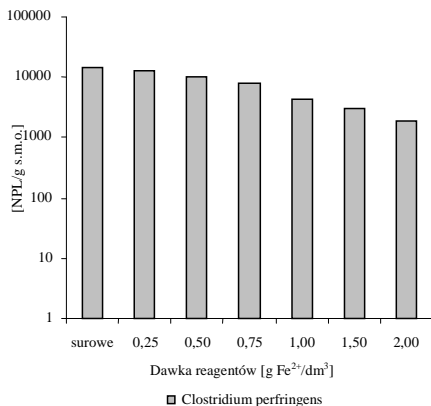
Rys. 4. Ograniczenie NPL bakterii grupy *coli* oraz bakterii *coli* typu kałowego we wstępnie przefermentowanym osadzie ściekowym w III etapie badań

Fig. 4. Reduction of MPN of *coli* group bacteria and *coli* bacteria of fecal type in initially digested sewage sludge in the 3rd stage of research



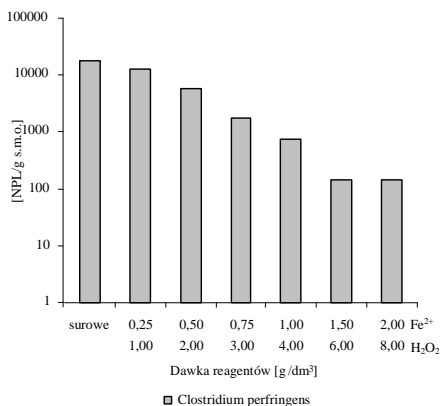
Rys. 6. Ograniczenie JTK *Clostridium perfringens* we wstępnie przefermentowanym osadzie ściekowym w II etapie badań

Fig. 6. Reduction of CFU of *Clostridium perfringens* in initially digested sewage sludge in the 2nd stage of research



Rys. 5. Ograniczenie JTK *Clostridium perfringens* we wstępnie przefermentowanym osadzie ściekowym w I etapie badań

Fig. 5. Reduction of CFU of *Clostridium perfringens* in initially digested sewage sludge in the 1st stage of research



Rys. 7. Ograniczenie JTK *Clostridium perfringens* we wstępnie przefermentowanym osadzie ściekowym w III etapie badań

Fig. 7. Reduction of CFU of *Clostridium perfringens* in initially digested sewage sludge in the 3rd stage of research

Siła utleniająca H_2O_2 stosowanego w II etapie badań nie pozwoliła na uzyskanie efektów końcowych porównywalnych z wprowadzeniem do masy osadowej odczynnika Fentona (rysunek 3 i 6). Stopień higienizacji był również niższy od stwierdzonego w pierwszej części eksperymentu. Bakterie grupy *coli* zostały ograniczone do $8,2 \cdot 10^4$ NPL/g s.m.o., natomiast beztlencowce do $5,2 \cdot 10^3$ JTK/g s.m.o., w przypadku testowania najwyższej dawki utleniacza (rysunek 3 i 6). W wariantach, w których do osadu ściekowego dozowano nadtlenek wodoru w ilościach mieszczących się w zakresie od 6,0 g H_2O_2/dm^3 do 8,0 g H_2O_2/dm^3 nie stwierdzono obecności bakterii z rodzaju *Salmonella* (tabela 3).

Tabela 3. Obecność bakterii z rodzaju *Salmonella* w analizowanych w osadach ściekowych w zależności od etapu i stosowanej dawki reagentów chemicznych

Table 3. Presence of *Salmonella* type bacteria in analysed sewage sludge depending on the stage and applied dose of chemical reagents

ETAP I Fe^{2+}	Dawka [g Fe^{2+}/dm^3]	0,25	0,50	0,75	1,00	1,50	2,00
	obecność <i>Salmonella</i>	+	+	+	+	+	+
ETAP II H_2O_2	Dawka [g H_2O_2/dm^3]	1,00	2,00	3,00	4,00	6,00	8,00
	obecność <i>Salmonella</i>	+	+	+	+	-	-
ETAP III Odczynnik Fentona	Dawka [g Fe^{2+}/dm^3] [g H_2O_2/dm^3]	0,25; 1,00	0,50; 2,00	0,75; 3,00	1,00; 4,00	1,50; 6,00	2,00; 8,00
	obecność <i>Salmonella</i>	+	+	-	-	-	-

4. Dyskusja

Powszechnie stosowane technologie oczyszczania ścieków prowadzą jedynie do nieznacznego ograniczenia organizmów patogennych. Większość z nich ulega adsorpcji na cząsteczkach fekaliów lub zostaje wewnątrz nich zamknięta i w ten sposób na różnych etapach procesu sedymentacji staje się częścią osadów ściekowych [7]. Tym samym osady stanowią koncentrat organizmów patogennych. Należy więc założyć, że osady opuszczające oczyszczalnię

po konwencjonalnych procesach oczyszczania, muszą być klasyfikowane jako potencjalnie niebezpieczne z higienicznego punktu widzenia. Istnieje również uzasadniona konieczność opracowania i wdrożenia nowych, skutecznych i zasadnych z ekonomicznego punktu widzenia technologii prowadzących do wydajnej higienizacji osadów ściekowych [12, 17].

Metodami wykorzystywanymi obecnie na szeroka skalę są stabilizacja beztlenowa przebiegającej w podwyższonej temperaturze oraz stabilizacja chemiczna z wykorzystaniem wapna [1, 2, 11]. Beztlenowe środowisko rozkładu osadów ściekowych działa destrukcyjnie na patogenne mikroorganizmy. Mechanizm ten nie jest do końca poznany. Prawdopodobnie jest to kompleksowa interakcja czynników fizycznych, chemicznych i biologicznych. Szczególną wagę przywiązuje się do antagonistycznego oddziaływania rodzimej mikroflory środowiska. Niewątpliwie ważnym czynnikiem jest wysoka temperatura niszcząca podstawowe funkcje życiowe mikroorganizmów chorobotwórczych [3, 22]. Niestety w warunkach mezofilnych niszczenie patogenów jest znacznie ograniczone. Zarówno wegetatywne, jak i przetrwalnikowe formy mikroorganizmów oraz wirusy są w znacznym stopniu odporne na ten sposób higienizacji [13, 17, 32].

Zwiększoną efektywność niszczenia patogenów w warunkach mezofilowych można osiągnąć w systemie dwufazowego procesu rozkładu osadów ściekowych. Stwierdzono istotnie skuteczniejszy efekt eliminacji wskaźników sanitarnych, takich jak: bakterie *coli* typu kałowego, *Escherichia coli*, paciorkowce kałowe oraz jaja *Ascaris* [22]. Jeszcze lepsze rezultaty uzyskano w dwufazowym procesie termofilowym, a szczególnie szybka redukcja ilości analizowanych patogenów następowała w kwaśnej fazie fermentacji [9, 22].

Wydaje się, iż na tle przedstawionych technologii zastosowanie nadtlenu wodoru, a przede wszystkim odczynnika Fentona gwarantować powinno uzyskanie znacznie wydajniejszych końcowych efektów higienizacji, przy uzasadnionych i znacznie niższych nakładach ekonomicznych. Badania wielu autorów potwierdzają przydatność nadtlenu wodoru do redukcji populacji bakterii w technologii oczyszczania ścieków, w przemyśle spożywczym czy medycynie [6, 10, 23, 31].

Udowodniono, iż dla większości typów uzdatnianych wód dawka $0,2 \text{ g H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$ jest wystarczająca do przeprowadzenia odkażenia w czasie 30 minut. Dawka ta jest jednocześnie graniczna z powodów organoleptycznych. Udowodniono, iż woda uzdatniana z wykorzystaniem nadtlenu wodoru nabiera cech bakteriobójczych w czasie do 10 dni, a poza efektem sanitarnym uzyskuje się również redukcję barwy i zapachu [14].

Twierdzi się, iż dezynfekcyjne właściwości nadtlenu wodoru mogą być bezpośrednio związane z toksycznością tego związku chemicznego. Test dowodzący tej teorii przeprowadzono w wielu organizmach zasiedlających środowisko wodne. Stwierdzono, iż w stężeniach przekraczających $40 \text{ mg H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$ jest on trujący dla pstrągów. W stosunku do organizmów niższych próg toksyczności kształtuje się następująco *Gammarus Pulex* – $5500 \text{ mg H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$; *Epeorus Assimilis* – $3000 \text{ mg H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$, *Paramaecium Caudatum* – $7000 \text{ mg H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$, *Vorticella campanula* – $2500 \text{ mg H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$. Wiadomym jest przy tym, iż stężenie nadtlenu wodoru w wysokości do $200 \text{ mg H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$ jest nieźle tolerowane przez osad czynny oczyszczalni biologicznych, jakkolwiek nawet w niskich stężeniach rzędu $3\div 10 \text{ mg H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$ odnotowuje się bakteriobójcze działanie tego reagenta, przy wyjątkowo dużej stabilności resztkowych stężeń nadtlenu [14].

Uważa się również, że stężenie H_2O_2 w wodzie pitnej nie powinno przekraczać $1,0 \text{ mg H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$. Wynika to z faktu, iż nadtlenek jest źródłem rodników ponadtlenujących mogących poprzez utlenianie tryptofanu i cysteiny, inaktywację enzymów oraz poprzez modyfikacje kwasów nukleinowych doprowadzić do mutacji lub śmierci komórki. Stwierdzono, iż nadtlenek wodoru wykazuje cechy mutagenne w stosunku do bakterii grupy *coli*, *Staphylococcus Avreus* i *Nevrospora* powodując anormalne zmiany w chromosomach oraz utratę aktywności replikacyjnej DNA [8, 26].

Inne eksperymenty wskazują jednak, iż bezpośredni wpływ nadtlenu wodoru na czyste gatunkowo i bogate w substancje pokarmowe hodowle drobnoustrojów jest raczej powolny i zróżnicowany [14, 18].

Porównanie skuteczności usunięcia sporów bakterii z rodzaju *Bacillus* przy zastosowaniu nadtlenu wodoru oraz ozonowania wskazuje na fakt, iż zdecydowanie bardziej skutecznym czynnikiem higienizacyjnym jest ozon. Stwierdzono, iż przy stężeniu $0,001 \text{ g O}_3/\text{dm}^3$ usunięcie bakterii *Bacillus sp.* w wariancie najsukuteczniejszym wynosiło $6,1 \log_{10} \text{ JKT}/\text{dm}^3$. Zastosowanie nadtlenu wodoru w ilości $10 \text{ g H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$ pozwoliło na uzyskanie jedynie $1,6 \log_{10} \text{ JKT}/\text{dm}^3$. Wynika z tego, iż zastosowanie stężenia H_2O_2 10000 razy wyższego od stężenia ozonu nie pozwoliło na uzyskanie równie wydajnego końcowego efektu technologicznego [18].

Z tego względu proponuje się stosowanie systemów opartych na jednoczesnym wykorzystaniu kilku czynników dezynfekcyjnych. Znacznie lepsze rezultaty uzyskiwano w trakcie jednoczesnego chlorowania oraz dozowania nadtlenu wodoru [14]. Podobnie wspólne ozonowanie i dozowanie nadtlenu wodoru (Peroxone) okazało się bardzo skuteczne dezynfekcyjnie, a przede wszystkim jest ekonomicznie korzystniejsze z punktu widzenia ekonomicznego,

w porównaniu z odrębnym ozonowaniem czy utlenianiem przez H_2O_2 [4, 19, 28]. W celu intensyfikacji ostatecznego efektu technologicznego proponuje się łączenie nadtlenu wodoru z czynnikami fizycznymi takimi jak pole magnetyczne, pole elektromagnetyczne czy mikrofały [20, 21].

W prezentowanym eksperymencie do usunięcia mikroorganizmów chorobotwórczych zastosowano technikę pogłębionego utleniania z wykorzystaniem reakcji Fentona. Skuteczność tej metody oparta jest na katalitycznym rozkładzie nadtlenu wodoru przy udziale jonów Fe^{2+} , z wytworzeniem wolnych rodników hydroksylowych [33]. Zdecydowanie wyższy ostateczny efekt higienizacji związany jest zapewne z faktem, iż wolne rodniki hydroksylowe mają znacznie wyższy potencjał utleniający w stosunku do samego nadtlenu wodoru. Dzięki temu skuteczniej oddziałują na struktury komórkowe mikroorganizmów i bezpośrednio prowadzi do ograniczenia ich ilości w osadach.

Stwierdzono, iż oddziaływanie wolnych rodników prowadzi do powstania uszkodzeń w strukturach biologicznych [8, 30]. Jest to efektem niespecyficzności takich reakcji z cząsteczkami budulcowymi komórki. Niespecyficzność oznacza, że każda napotkana cząsteczka jest potencjalnym celem dla wolnych rodników. Reakcja taka prowadzi najczęściej do utraty właściwości określanych jako aktywność biochemiczna lub biologiczna. Za doskonały przykład mogą posłużyć białka nadzorujące przemiany wewnątrzkomórkowe. Niewielkie modyfikacje struktury enzymów spowodowane przez wolne rodniki prowadzą do ich całkowitej dezaktywacji. Taka cząsteczka białka przestaje być użyteczna dla komórki. Na podobnej zasadzie tracą swoje właściwości także cukry, tłuszcze oraz kwasy nukleinowe [8, 29].

Z wolnymi rodnikami związane jest pojęcie stresu oksydacyjnego. W poprawnie funkcjonującym układzie żywym istnieje równowaga pomiędzy powstającymi cząsteczkami utleniającymi, a ich oponentami – przeciwutleniaczami, chroniącymi komórkę przed niszczącym działaniem wolnych rodników. Jednak czasami dochodzi do zaburzenia równowagi i wzmożenia produkcji wolnych rodników czy reaktywnych form tlenu. Taki stan określany jest jako stres oksydacyjny, a jego efektem jest powstawanie wcześniej wspomnianych uszkodzeń [30].

Nie jest jeszcze wiadome, do jakiego stopnia wyżej wymienione reakcji i reakcja Fentona wpływają na tworzenie się rodników hydroksylowych. Udowodniono, że reakcja Fentona odgrywa kluczową rolę w utlenianiu lipidów błony komórkowej, aminokwasów oraz w reakcjach, gdy są obecne biologiczne czynniki redukujące, takie jak kwas askorbinowy lub tiole [5].

Bardzo interesujące są odkrycia związane z tzw. Systemem MFO (Mixed Function Oxidation Systems), gdzie zachodzi katalityczna inaktywacja enzymów. Uważa się, że jony Fe^{2+} oraz H_2O_2 produkowane przez systemy MFO podlegają lokalnie specyficznym reakcjom Fentona. Powstające rodniki hydroksylowe, atakują aminokwasy co prowadzi do miejscowych uszkodzeń białek. Podobne procesy są także brane pod uwagę przy próbach wyjaśnienia mechanizmów starzenia się organizmów, podczas stresu oksydacyjnego i przy rozpatrywaniu szeregu zjawisk patologicznych [25].

Dodatkowa zaletą wykorzystania reakcji Fentona w procesie stabilizacji osadów ściekowych jest fakt, iż technologia ta prócz wydajnej higienizacji pozwala na rozkład substancji organicznych podatnych na zagniwanie, usunięcie przykrych zapachów, poprawia podatność osadów na procesy odwadniania, a tym samym warunkuje ograniczenie ich objętości oraz masy [21, 24].

5. Wnioski

- higienizacja osadów ściekowych oparta na wykorzystaniu odczynnika Fentona pozwoliła na uzyskanie wydajnych efektów technologicznych w stosunku do wszystkich analizowanych w eksperymencie grup mikroorganizmów,
- sprawność metody pogłębionego utleniania zależała bezpośrednio od stosowanych dawek reagentów chemicznych. Skuteczność higienizacji rosła wraz z wyższymi dawkami odczynnika Fentona,
- zastosowanie metody pogłębionego utleniania było bardziej efektywne w stosunku do innych metod prezentowanych w eksperymencie. Ostateczne rezultaty były kilkukrotnie wyższe w odniesieniu do stosowania H_2O_2 lub jonów Fe^{2+} oddzielnie,
- prezentowana metoda, z uwagi na aspekty technologiczne, ekonomiczne oraz uzyskane rezultaty może być brana pod uwagę jako alternatywna technika higienizacji osadów ściekowych.

Literatura

1. **Adams C.E., Eckenfelder W.W., Stein R.M.:** *Modification to aerobic digester design.* Wat. Res., 8 4, 1974. 213÷218.
2. **Ahring B.K.:** *Perspectives for anaerobic digestion.* Advances in Biochemical Engineering, Biotechnology, 81, 2003. 1÷30.
3. **Angelidaki J., Ellegaard L., Ahring B.K.:** *Applications of the anaerobic digestion process.* Advances in Biochemical Engineering, Biotechnology, 82, 2003. 1÷33.
4. **Balcioglu I. – A., Arslan J.:** *Partial oxidation of reactive dyestuffs and synthetic textile dye – bath by the O₃ and O₃/H₂O₂ processes.* Wat. Sci. Tech., 43 2, 2001. 221÷228.
5. **Barbusiński K.:** *Intensyfikacja procesu oczyszczania ścieków i stabilizacji osadów nadmiernych z wykorzystaniem odczynnika Fentona.* Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Gliwice 2004.
6. **Bayliss C.E., Waites W.M.:** *The effect of hydrogen peroxide on spores of Clostridium bifermentans.* J. Gen. Microbiol., 96, 1976. 401÷407.
7. **Bień J.B.:** *Osady ściekowe teoria i praktyka.* Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2002.
8. **Bjelland S., Seeborg E.:** *Mutagenicity, toxicity and repair of DNA base damage induced by oxidation.* Mutation Res., 531, 2003. 37÷80.
9. **Buhr O.H., Andrews J.F.:** *The thermophilic anaerobic digestion process.* Wat. Res., 11, 1977. 129÷135.
10. **Cerf O., Metro F.:** *Tailing of survival curves of Bacilluslicheniformis spores treated with hydrogen peroxide.* J. Appl. Bacteriol., 42, 1977. 405÷415.
11. **Chang M. – C., Huang S. – H., Lin H. – L.:** *Effects of calcium ion on sludge conditioning.* Wat. Sci. Tech., 35 8, 1997. 217÷222.
12. **Gaspard P., Wiart J., Schwartzbrod J.:** *Parasitological contamination of urban sludge used for agricultural purposes.* Waste Managements & Research, 15, 1997. 429÷436.
13. **Gavala H.N., Yenal U., Skiadas I.V., Westermann P., Ahring B.K.:** *Mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of primary and secondary sludge. Effect of pre-treatment at elevated temperature.* Wat. Res. 37, 2003. 4561÷4572.
14. **Gierzatowicz R., Pawłowski L.:** *Nadtlenek wodoru w szosotechnice: perspektywy wykorzystania.* Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, Lublin 1996.
15. **Hu C.J., Gibbs R.A.:** *A comparison of culture methods for the detection of Salmonella in wastewater sludge.* Wat. Sci. Tech., 31, 1995. 5÷6, 303÷306.
16. **Janczukowicz W., Krzemieniewski M., Zielinski M., Pesta J.:** *Simultaneous use of Fentons reaction with activated sludge method in batch reactor type SBR.* Pol. J. Nat. Sc., 12 3, 2002. 285÷292.
17. **Jepsen S. – E., Krause M., Gruttner H.:** *Reduction of fecal streptococcus and salmonella by selected treatment methods for sludge and organic waste.* Wat. Sci. Tech., 36 11, 203÷210, 1997.
18. **Khadre M.A., Yousef A.E.:** *Sporicidal action of ozone and hydrogen peroxide: a comparative study.* Inter. J. Food. Microb., 71, 2001. 131÷138.

19. **Kosaka K., Yamada H., Shishida K., Echigo S.:** *Evaluation of the treatment performance of a multistage ozone/hydrogen peroxide process by decomposition by – products.* *Wat. Res.*, 35, 15, 2001. 3587÷3594.
20. **Koutchma T., Ramaswamy H.S.:** *Combined effects of microwave heating and hydrogen peroxide on the destruction of Escherichia coli.* *Lebensm. Wiss. Technol.*, 33, 2000. 30÷36.
21. **Krzemieniewski M., Dębowski M., Janczukowicz W., Pesta J.:** *Effect of sludge conditioning by chemical methods with magnetic field application.* *Pol. J. Environ. Stud.*, 12 5, 2003. 595÷605.
22. **Lee K.M., Brunner C.A., Farrell J.B., Aral E.E.:** *Destruction of enteric bacteria and viruses during two – phases digestion.* *J. Water. Pollut. Control Fed.*, 61 8, 1421÷1428, 1989.
23. **Leke N., Grenier D., Goldner M., Mayrand D.:** *Effects of hydrogen peroxide on growth and selected properties of Porphyromonas gingivalis.* *Microbiol. Letters*, 174, 1999. 347÷353.
24. **Lu M. – C., Lin C. – J., Liao C. – H., Ting W. – P., Huang R. – Y.:** *Influence of pH on the dewatering of activated sludge by Fenton's reagent.* *Wat. Sci. Technol.*, 44 10, 2001. 327÷332.
25. **Mattana J., Margiloff L., Singhal P.C.:** *Oxidation of mesangial matrix using a mixed function oxidase system augments adhesion of macrophages: possible role of macrophage scavenger receptors.* *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 212 1, 1995. 63÷69.
26. **Raha S., Robinson B.H.:** *Mitochondria, oxygen free radicals, disease and ageing.* *TIBS*, 25, 2000. 502÷508.
27. **Scancar J., Milacic R., Strazar M., Burica O.:** *Total metal concentrations and partitioning of Cd, Cr, Cu, Fe, Ni and Zn in sewage sludge.* *The Science of the Total Environment*, 250, 2000. 9÷19.
28. **Sigge G.O., Britz T.J., Fourie P.C., Barnardt C.A., Strydom R.:** *Use of ozone and hydrogen peroxide in the post. – tretment of UASB treated alkaline fruit cannerly effluent.* *Wat. Sci. Tech.*, 44 5, 2001. 69÷74.
29. **Stadtman E.R.:** *Metal ion – catalyzed oxidation of proteins: biochemical mechanism and biological consequences.* *Free Radic. Biol. Med.*, 9, 1999. 315÷332.
30. **Storz G., Imlay J. A.:** *Oxidative stress, Current Opinion in Microbiology.* 2, 1999. 188÷194.
31. **Thibessard A., Fernandez A., Gintz B., Leblond-Bourget N., Decaris B.:** *Hydrogen peroxide effects on Streptococcus thermophilus CNRZ368 cell viability.* *Res. Microbiol.*, 152, 2001. 593÷596.
32. **Watanabe H., Kitamura T., Ochi S., Ozaki M.:** *Inactivation of pathogenic bacteria under mesophilic and thermophilic conditions.* *Wat. Sci. Tech.*, 36 6 – 7, 1997. 25÷32.
33. **Winterbourn C.C.:** *Toxicity of iron and hydrogen peroxide: the Fenton reaction.* *Toxicology Letters*, 82/83, 1995. 969÷974.

The Influence of Fenton Reaction on the Sludge After Preliminary Anaerobic Digestion Sanitation

Abstract

The most common methods of sludge management such as anaerobic or aerobic stabilization, liming do not let obtain completely safe products in the respect of sanitary effects. Biological pollutants leaching to the soil disturb biocenotic balance and are potentially hazardous for the other organisms. The composition of the sludge from municipal wastewater treatment plants is complex. The sludge consists of pathogens not only from sick or disease carrier but also from landfills, slaughterhouses and other sources such as trade, industry and agriculture. The pathogens reach wastewater treatment plants and get out during treatment process.

Needed most of all are modifications and changes to the currently practiced, moreover, search and study at new, effective and cheap solutions determining environmentally hazardous substances removal. The operations should effectively improve sludge dewatering parameters, decrease mass of the sludge, remove organic substances susceptible to putrefaction and diminish the number of pathogenic and parasitic organisms. In wastewater treatment alternative methods versus commonly applied in contaminant removal make use of chemical methods mainly advanced oxidation process (AOP). One of the methods of AOP is Fenton reaction that occurs while using hydrogen peroxide (H_2O_2) and iron ions as a catalyst of the process. The reaction leads to catalysis break-down of hydrogen peroxide in presence of ferrous ions Fe^{2+} , what results in free radicals generation OH^{\bullet} , with high oxidizing potential of 2,8 V.

The aim of the study was to assess of the AOP with Fenton's reagents on sanitary effect of the sludge after preliminary anaerobic digestion from domestic wastewater treatment plants. Moreover, the results were compared with methods using merely sludge conditioning with ferrous ions and hydrogen peroxide. The investigations were conducted in three phases, on laboratory-scale experimental stands. The importance of Fenton's reagents doses, ferrous sulphate and hydrogen peroxide doses as an independent agents influencing on the technological effects were determined. Microbial analysis concentrated on *coli* form bacteria, faecal *coli* form bacteria, anaerobic endosporous form of *Clostridium perfringens* and microorganisms from genus of *Salmonella*.

In activated sludge not exposing on chemical treatment, the number of coli form bacteria was approximately on the level of $6,8 \cdot 10^5$ MPN/g d. m., faecal coli forms $5,6 \cdot 10^5$ MPN/g d. m., however, anaerobic endosporous form of *Clostridium perfringens* was on the level of $1,2 \cdot 10^4$ CFU/g d. m.. Microorganisms *Salmonella* were present.

The most effective method to improve the sanitary effects of the excess sludge was advanced oxidation process (AOP). The best results revealed that the number of coliforms was reduced to $6,2 \cdot 10^1$ MPN/ g d.m. and anaerobic forms to $4,9 \cdot 10^1$ CFU /g d. m. *Salmonella* did not appear in the sludge. The efficiency of presented method depended directly on chemical reagents doses.