



**TÁMOP-4.2.2.D-15/1/KONV-2015-0014**  
**Települési szennyvizek innovatív és környezettudatos tisztítása**  
**és a szennyvíziszapok környezetbarát elhelyezése**

## **Települési szennyvizek innovatív és környezettudatos tisztítása és a szennyvíziszapok környezetbarát elhelyezése**

**Innovative municipal waste water purification and  
environmentally-friendly disposal of sewage sludge**

*Projektzáró rendezvény kiadványa*

*Proceedings of the project closing event*



Nyíregyháza  
2015

**Települési szennyvizek innovatív és környezettudatos tisztítása  
és a szennyvíziszapok környezetbarát elhelyezése**

---

**Innovative municipal waste water purification  
and environmentally-friendly disposal of sewage sludge**



**Települési szennyvizek innovatív  
és környezettudatos tisztítása  
és a szennyvíziszapok környezetbarát  
elhelyezése**

---

**Innovative municipal waste water  
purification and environmentally-friendly  
disposal of sewage sludge**

Nyíregyháza, 2015

# Települési szennyvizek innovatív és környezettudatos tisztítása és a szennyvíziszapok környezetbarát elhelyezése

## Innovative municipal waste water purification and environmentally-friendly disposal of sewage sludge

### Szerzők (authors):

Adriana Osińska, Balázsy Sándor, Barbara Wiśniowska-Kielian, Cziáky Zoltán, Elżbieta Bezak-Mazur, Ewa Korzeniewska, Florian Gambus, Garamszegi Gábor, Holhós Nándor, Irinyiné Oláh Katalin, Jacek Antonkiewicz, Jekő József, Krzysztof Żmuda, Mészáros József, Monika Harnisz, Renata Stoińska, Sebastian Niestępski, Simon László, Sinka László, Stadler János, Sz. Puskás Erzsébet, Tóth Gábor, Tóth József, Uri Zsuzsanna, Vígh Szabolcs, Vincze György,

### Szerkesztette (professional editors):

Prof. Dr. Simon László; Dr. Vincze György

### Lektorálta (reviewed by):

Prof. Dr. Tamás János

### Technikai szerkesztő (technical editor):

Nádasi Zoltán

### Tördelés (page-setting):

Fodor Irodagép Bt.

4400 Nyíregyháza, Derkovits út. 132-136. • Tel./fax: 06-42/342-402

### A kiadvány megjelenését támogatta:



„Települési szennyvizek innovatív és környezettudatos tisztítása és a szennyvíziszapok környezetbarát elhelyezése” című, TÁMOP-4.2.2.D-15/1/KONV-2015-0014 azonosító számú projekt. This book was published with the financial support of TÁMOP-4.2.2.D-15/1/KONV-2015-0014 project.

### Kiadó (publisher):

Nyíregyházi Főiskola, Nyíregyháza

### Nyomdai kivitelezés (typographic craftsmanship):

Tipographic Kft., Nyíregyháza

Példányszám (copy): 50 db

ISBN 978-615-5545-58-0

Nyíregyháza, 2015

# TARTALOMJEGYZÉK

ELŐSZÓ.....	7
<b>1. A települési szennyvíz- és szennyvíziszap vizsgálat, kezelés és hasznosítás legújabb hazai és nemzetközi tudományos eredményei (The latest scientific results related to the investigation, treatment and utilization of municipal sewage and sewage sludge) .....</b>	<b>11</b>
<b>Cziáky Zoltán, Jekő József, Sinka László:</b> HPLC/MS mérési módszer települési szennyvizek, szennyvíziszapok és komposztok gyógyszermaradékainak meghatározására (HPLC/MS method for the determination of pharmaceutical residues in municipal waste water, sludge and compost) .....	13
<b>Uri Zsuzsanna, Simon László, Irinyiné Oláh Katalin, Vígh Szabolcs, Vincze György:</b> Szennyvíziszap és szennyvíziszap komposzt mezőgazdasági hasznosításának helyzetelemzése Szabolcs-Szatmár-Bereg megyében (Analysis of the situation of agricultural utilization of sewage sludge or sewage sludge compost in Szabolcs-Szatmár-Bereg county, Hungary) .....	23
<b>Jacek Antonkiewicz, Florian Gambuś:</b> The effect of municipal sewage sludge on soil physicochemical properties and chemical composition of grain and straw of spring barley (Települési szennyvíziszap hatása a talaj fizikokémiai tulajdonságaira és a tavaszi árpa magjának és szalmájának kémiai összetételére).....	29
<b>Monika Harnisz, Ewa Korzeniewska, Sebastian Niestępski, Adriana Osińska:</b> Methods for the detection of antimicrobial resistance in wastewater (Antimikrobiális rezisztencia detektálására alkalmas módszerek a szennyvízben) .....	39
<b>Barbara Wiśniowska-Kielian, Krzysztof Żmuda:</b> Changes in soil properties as a result of sewage sludge application (A szennyvíziszap kijuttatás eredményeként bekövetkező változások a talaj tulajdonságaiban) .....	47
<b>2. A szennyvíz- és szennyvíziszap-kezelés innovatív megoldásai (Innovative solutions for the treatment of sewage and sewage sludge compost) .....</b>	<b>57</b>
<b>Tóth Gábor, Holhós Nándor, Cziáky Zoltán, Sz. Puskás Erzsébet, Mészáros József, Balázs Sándor:</b> Baktériumok felhasználása a szennyvizek gyógyszerhatóanyag-tartalmának csökkentésére (Utilization of bacteria for the reduction of the concentration of medicament residues in municipal sewage).....	59
<b>Garamszegi Gábor, Tóth József:</b> Javaslat a környezeti kockázatot jelentő szerves hulladékok biztonságos ártalmatlanítására és hasznosítására (Proposal for the safe disposal and utilization of organic wastes posing environmental risk .....	71
<b>Stadler János:</b> Lignimix – A szennyvíziszapok büztelenítése és stabilizálása lignittel (Lignimix – Deodorizing and stabilizing of sewage sludge with lignite).....	81
<b>Elżbieta Bezak-Mazur, Renata Stoińska:</b> The incinerated sewage sludge as a phosphorus source (Az elégetett szennyvíziszap mint foszfor forrás).....	93



## ELŐSZÓ

A „Települési szennyvizek innovatív és környezettudatos tisztítása és a szennyvíziszapok környezetbarát elhelyezése” című, TAMOP-4.2.2.D-15/1/KONV-2015-0014 azonosító számú pályázat projektzáró rendezvényére 2015. november 27-én került sor a Nyíregyházi Főiskola Műszaki és Agrártudományi Intézetében. A résztvevők száma meghaladta a nyolcvanat.

A projektzáró rendezvénynek kettős célja volt, egyrészt összegezni a pályázat legfontosabb tudományos eredményeit és eseményeit, másrészt a TAMOP-4.2.2.D-15/1/KONV-2015-0014 pályázati kiírásnak megfelelően elősegíteni az interdiszciplináris kutatói teamek felkészítését a nemzetközi programokban való részvételre az alap kutatás és a célzott alap kutatás területén.

Az első célhoz kötődően a rendezvény első szakaszában 4 előadás hangzott el. Jekő József (Nyíregyházi Főiskola): „Vizsgálati módszerek a szennyvíz, a szennyvíziszap és a szennyvíziszap-komposzt gyógyszermaradványainak meghatározására” címmel tartott előadást, melyben felhívta a figyelmet a gyógyszermaradványok települési szennyvizekben történő megjelenésére, majd bemutatta a fájdalomcsillapító és gyulladáscsökkentő gyógyszer-maradványok kimutatásának legmodernebb analitikai módszerét. Balázs Sándor (Balázs Bt.) előadásának címe „A szennyvíz és a szennyvíziszap komposzt gyógyszerhatóanyag-tartalmának változása a kísérletek során” volt, melyben ismertette a pályázat keretén belül a Nyírségvíz Zrt-vel közösen elvégzett kutatásfejlesztés legfontosabb eredményeit, a gyógyszermaradványok mikroorganizmusokkal, illetve baktériumokkal történő eltávolítását és lebontását a szennyvízből és a szennyvíziszapból. Simon László (Nyíregyházi Főiskola) „Pályázati aktivitásaink és eredményeink a nemzetközi kutatásfejlesztési programokban történő részvétel céljából” c. előadásában beszámolt az 5 kutatócsoport aktivitásairól, kiemelve a nemzetközi kutatási konzorcium építését svéd, lengyel, horvát, ukrán, román, szlovén, cseh és osztrák kutatókkal. Kalmár Imre (Nyíregyházi Főiskola) a projekt megvalósításának tapasztalatairól és SWOT analíziséről tartott előadást.

A rendezvény második céljához kötődően 3 angol nyelvű előadás hangzott el külföldi vendégeinktől. Barbara Wiśniowska-Kielian (Krakkói Agráregyetem) a szennyvíziszapból származó foszfor mezőgazdasági felhasználásának szükségességéről beszélt, és összefoglalta szabadföldi kísérleteik eredményeit. Damir Kralj (Ruder Bošković Intézet Zágráb) előadásában bemutatta, hogy miként lehet a települési szennyvizekben jelen lévő foszfort kicsapással visszanyerni, és sztruvit (magnézium-ammónium-foszfát) formájában műtrágyaként hasznosítani. Kolesnyk Angéla (Ungvári Állami Egyetem) az Ung folyóba kerülő kommunális szennyvízben található szennyezőanyagok migrációs, akkumulációs és remediációs folyamatairól tartott előadást. Az előadásokat követően Fazekas Esztella (Bay Zoltán Nonprofit Kft., Budapest) „Hogyan építsünk konzorciumot az Európai Unió Horizon2020 kutatásfejlesztési felhívásainak keretében?” c. előadásban fontos információkkal szolgált a jelen lévő lengyel, horvát, ukrán és magyar kutatók számára az Európai Unió releváns kutatásfejlesztési pályázati kiírásairól.

A projektzáró rendezvény befejezéseként együttműködési megállapodások és kutatási szándéknyilatkozatok ünnepélyes aláírására került sor a lengyel, horvát és ukrán partnereinkkel.



A záró rendezvény után bemutattuk külföldi vendégeink számára a Nyírségvíz Zrt-vel közösen megvalósított, a szennyvíziszap komposztban található gyógyszermaradványok lebontására irányuló kísérleteinket, illetve megtekintettük azt az energetikai célra termesztett fűzzel beállított szabadföldi kísérletünket, melyben a talajba kijuttatott szennyvíziszap komposzt tartamhatását vizsgáljuk.

Ez a kötet 9 áttekintő, illetve tudományos jellegű közleményt foglal magába, melyek részben a projektzáró rendezvényen elhangzott előadások anyagát, illetve a települési szennyvíz- és szennyvíziszap vizsgálat, kezelés és hasznosítás legújabb hazai és nemzetközi tudományos eredményeit, valamint a szennyvíz- és szennyvíziszap-kezelés innovatív megoldásait mutatják be. A cikkeket a hazai és a lengyel felsőoktatásban dolgozó kutatók, illetve kutatásfejlesztéssel foglalkozó szakemberek állították össze.

Nyíregyháza, 2015. november 30.



**Prof. Dr. Simon László**  
Nyíregyházi Főiskola,  
Műszaki és Agrártudományi Intézet

## FOREWORD

The closing event of the „Innovative municipal waste water purification and environmentally-friendly disposal of sewage sludge” titled TÁMOP-4.2.2.D-15/1/KONV-2015-0014 project was organized by 27th of November, 2015 at the College of Nyíregyháza, Institute of Engineering and Agricultural Sciences, in Hungary. The number of participants exceeded eighty.

The purpose of this event was twofold: on the one hand to summarize the most important scientific results and events of the project, on the other hand in harmony with TÁMOP-4.2.2.D-15/1/KONV-2015-0014 project call to promote interdisciplinary research teams to participate in international programs in the field of basic research and targeted basic research.

Connected to the first goal 4 lectures were given during the first session of the closing event. József Jekő (College of Nyíregyháza) in his lecture titled „Test methods for the investigation of medicament residues in the waste water, sewage sludge and sewage sludge compost” drew attention to appearance of medicament residues in municipal wastewaters, and presented a state-of-the-art analytical method for the detection of analgesic and anti-inflammatory drug residues. Sándor Balázs (Balázs Limited Partnership) in „Changing of the pharmaceutical active substance content in sewage and sewage sludge compost during the experiments” titled lecture summarized the results of joint research with „Nyírségvíz” Co. (local water and sewerage company). In their experiments medicament residues were removed or decomposed from sewage or sewage sludge compost with various microbes, including soil bacteria. László Simon (College of Nyíregyháza) in his lecture summarized the activities and most important results of the project, highlighting the construction of an international research consortium with Swedish, Polish, Croatian, Ukrainian, Romanian, Slovenian, Czech and Austrian researchers for the purpose of participating in international research and development programs. Imre Kalmár (College of Nyíregyháza) held a lecture on the experiences of project implementation, and presented a SWOT analysis of the project.

Connected to the second goal of project closing event our foreign guests held 3 lectures in English. Barbara Wiśniowska-Kielian (University of Agriculture in Krakow) have spoken about the necessity of phosphorus utilization from sewage sludge in agriculture, and summarized the results of their field trials. Damir Kralj (Ruđer Bošković Institute, Zagreb) presented a novel method of phosphorus recovery by precipitation/crystallization of struvite (magnesium ammonium phosphate) from municipal wastewaters. Angela Kolesnyk (State University of Uzhgorod) held a lecture titled: “Investigation the of migration, accumulation and remediation processes of pollutants from domestic sewage in the River Uzh.

After the lectures Esztella Fazekas (Bay Zoltán Nonprofit Ltd. for Applied Research, Knowledge Management Centre, Budapest) provided important information for Polish, Croatian, Ukrainian and Hungarian researchers about the consortium building under the Horizon2020 research and development calls of the European Union.

At the end of the event cooperation agreements and memorandums of understanding for research cooperation were signed ceremoniously with Polish, Croatian and Ukrainian partners.

After the project closing events our foreign guests viewed our joint experiments with Nyírségvíz Co. to decompose medicament residues in sewage sludge compost, and visited our open-field experiment for studying the long term effects of sewage sludge compost on willow, grown as energy crop.

In this bilingual book 9 review or scientific papers are present. Papers are dealing with the latest scientific results for the investigation, treatment and utilization of municipal sewage or sewage sludge, and with the innovative solutions for the treatment of sewage or sewage sludge. The articles were written by Hungarian or Polish higher education researchers, or by professionals dealing with research and development.

Nyíregyháza, Hungary  
November 30, 2015.



**Prof. Dr. László Simon**

*College of Nyíregyháza*

*Institute of Engineering and Agricultural Sciences*

**1. A TELEPÜLÉSI SZENNYVÍZ- ÉS SZENNYVÍZISZAP  
VIZSGÁLAT, KEZELÉS ÉS HASZNOSÍTÁS LEGÚJABB  
HAZAI ÉS NEMZETKÖZI TUDOMÁNYOS  
EREDMÉNYEI**

---

**1. THE LATEST SCIENTIFIC RESULTS RELATED  
TO THE INVESTIGATION, TREATMENT AND  
UTILIZATION OF MUNICIPAL SEWAGE AND  
SEWAGE SLUDGE**



# HPLC/MS MÉRÉSI MÓDSZER TELEPÜLÉSI SZENNYVIZEK, SZENNYVÍZISZAPOK ÉS KOMPOSZTOK GYÓGYSZERMARADÉKAINAK MEGHATÁROZÁSÁRA

**Cziáky Zoltán, Jekő József, Sinka László**

*Nyíregyházi Főiskola, Agrár és Molekuláris Kutató és Szolgáltató Intézet,  
4400 Nyíregyháza, Sóstói út 31/b.  
E-mail: cziaky.zoltan@nyf.hu*

## ÖSSZEFOGLALÁS

Számos publikáció jelent már meg a gyógyszerek környezeti mintákból történő kimutatására. A gyógyszerek között a nagy dózisban használatos gyógyszerek csoportjába tartoznak a nem-szteroid gyulladáscsökkentő és fájdalomcsillapító gyógyszerek, mint pl. az Ibuprofen, Naproxen, Ketoprofen és Diclofenak. Ebben a közleményben bemutattunk egy analitikai módszert, amely az előbb említett 4 gyógyszer szennyvízben, szennyvíziszapban és komposztban történő mérésére lett kifejlesztve. A nyíregyházi szennyvíz- és szennyvíziszap kezelő telepen félüzemi léptékben vizsgálták egy speciális mikroba-keverék alkalmazásával a gyógyszer koncentrációk változását. A nagyszámú minta elemzésére egy gyors és egyszerű minta előkészítést követő HPLC/MS módszer került kifejlesztésre. Az izokratikus HPLC elválasztásra (eluens: víz-acetonitril-NH<sub>4</sub>O-Ac-HCOOH) egy Dionex HPLC készüléken került sor, amely egy Thermo Accucore C18 kolonnával (100 mm×2,1 mm, szemcseméret 2,6 μm) volt felszerelve, az áramlási sebesség 0,2 ml/perc volt. A HPLC-hez egy Thermo Q-Exactiv Orbitrap tömegspektrométer csatlakozott, elektropray ionizációt követően a negatív ionok lettek detektálva. A módszer kvantitatív mérési határa 50 pg/ml–1 ng/ml közé esett. A szennyvíziszap és komposzt esetében a folyadék/szilárd extrakciós kinyerésre meghatározott visszanyerés 50,1-97,7% között változott.

## BEVEZETÉS

A települési (kommunális) szennyvíz alapvetően a háztartások által termelt szennyvizet foglalja magában a helyi kis volumenű gyártó és szolgáltató ipar járulékos szennyvizeivel együtt. A keletkező szennyvíz mennyisége a területre jellemző vízfogyasztási szokásoktól függően eltérő lehet.

A kommunális szennyvízben lévő szennyező anyagok eredete sokféle, de az emberi szervezet hulladékai jelentik az egyik fő összetevőt (vizelet, bélsár), mellettük jelentős mennyiségben lehetnek a tisztálkodásból, konyhai műveletekből, takarításból származó hulladékok, a helyi iparból, egészségügyi intézményekből, stb. kikerülő szennyező anyagok. Feloszthatjuk szervetlen és szerves összetevőkre, amelyek közül a szerves szennyező anyagok a kommunális szennyvíz tisztítása során bomlanak és oxidálódnak. A szerves szennyezők kis hányada nehezen bomlik le és már kis koncentrációban (μg/l) is mérgező, káros, rákkeltő, vagy felhalmozódó tulajdonságú. Ezeket szerves mikro-

szennyezők néven tartják számon (pl. gyógyszerek, gyógyszer metabolitok, növényvédőszer, rovarölő szerek, kőolajok és származékaik, szintetikus mosószer, poliklórozott bifenilek, fenolok, stb.).

Ezek mindannyian speciális szennyező hatást okoznak és eltávolításuk gyakran speciális technikát igényel, amit a szennyvíz mennyisége és minősége határoz meg a gazdaságossági lehetőségek mellett. A szennyvíztisztítás különféle fizikai, kémiai, illetve biológiai jellegű eljárások sorozata, célja elsősorban a szennyvíztelepre befolyó víznek a káros alkotóktól való megtisztítása, valamint a tisztítás során keletkező szennyvíziszap hasznosításra alkalmassá tétele.

Napjainkban is intenzíven kutatott terület a szennyvizekbe, a felszíni-, réteg és ivóvízbe kerülő gyógyszermaradványok eltávolítása. Az elfogyasztott gyógyszerek mennyisége évről évre nő és a szervezetből ürülő xenobiotikumok kikerülnek a környezetbe, ahol különböző biotranszformációt követően folyamatosan jelen vannak, és végül megjelenhetnek az ivóvízben is.

### **Gyógyszerek a felszíni vizekben, a környezetben**

A korszerű, nagy teljesítő képességű műszeres analitikai módszerek fejlődése lehetőséget biztosított kb. harmincöt évvel ezelőtt, hogy elkezdjék vizsgálni a felszíni vizekben megjelenő gyógyszermaradványokat (Ternes T. 1998). Közülük elsők között a széles körben és nagyobb napi dózisokban használt gyógyszereket mérték környezeti vizekben. A gyógyszerek egy része változatlan formában, más része a szervezetben bekövetkező átalakulás (metabolizáció) után ürül ki az emberi és állati szervezetekből. A lakossági és az ipari szennyvizek a fejlett országokban a szennyvíztisztító telepekre kerülnek, ahol a szennyvizet tisztítják, és a kezelt szennyvizet nagyrészt visszavezetik a felszíni vizekbe. Az eltávolított szennyvíziszapot, ill. a belőle készített komposztot gyakran mezőgazdasági célokra használják fel.

Az Európai Unió által kezdeményezett Poseidon együttműködés keretében megállapították, hogy a szennyvíztisztítókból kilépő tisztított víz, vegyülettípustól függően 100-3500 ng/dm<sup>3</sup> koncentrációban tartalmazott gyógyszermaradványokat. Ezek az anyagok, amikor bekerülnek a felszíni vizekbe, jelentősen meghígulnak, így egy-két nagyságrenddel csökken a koncentrációjuk, de az ivóvízben is megjelenhetnek.

A kezelt és kezeletlen szennyvízmintákkal végzett vizsgálatok során megállapították a szennyvíztisztítók gyógyszerekre vonatkozó tisztítási hatékonyságát, amelyek széles tartományban mozogtak (pl. karbamazepin esetében 7 %, szalicilsavra 99 %).

Az alkalmazott szennyvíztisztítási technológiák tehát nem alkalmasak minden gyógyszermaradvány teljes mértékű eltávolítására, így azok a szennyvíztisztító telepet elhagyva közvetlenül továbbjuthatnak az élővizekbe, más részük pedig az iszapra adszorbeálódva kiülepedhet, ezáltal feldúsul a környezetben (Ternes T., 2002, Zhou J., 2009).

A környezetből élő rendszerekbe történő bekerülésre bizonyíték volt, hogy homárokban, kagylókban, de az anyatejben is kimutattak ilyen vegyületeket. Megfigyelték továbbá, hogy az egyes vízi szervezetekben növekszik a hermafroditizmus, elnőiesednek és populáció csökkenés következik be a szintetikus fogamzásgátlókban megtalálható női nemi hormonok hatásának köszönhetően. Számos baktériumtörzs esetében

bizonyították, hogy az egyre növekvő antibiotikum rezisztencia kialakulásáért a széles körben alkalmazott antibakteriális szerek is felelősek (mint pl. a triklózán).

### Gyógyszerészeti termékek

A nagy dózisban használatos gyógyszerek csoportjába tartoznak a nem-szteroid gyulladáscsökkentő és fájdalomcsillapító gyógyszerek (non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs)), mint pl. az ibuprofen, naproxen, ketoprofen és diclofenak (Maggon K., 2005). Környezeti és biológiai mintákból történő mérésükre mind nagyhatékonyságú folyadékkromatográfiás/(tandem) tömegspektrometriás (HPLC-(MS)/MS), mind gázkromatográfiás/(tandem) tömeg-spektrometriás (GC-(MS)/MS) módszereket használnak (Zuehlke S, 2004, Afonso-Olivares C., 2012).

A folyadékkromatográfiás (HPLC) meghatározások előnye, hogy nincs szükség származékképzési reakcióra, mint a gázkromatográfiás vizsgálatoknál, de a megfelelő érzékenységet csak tömegspektrometriás (MS) detektálással lehet elérni. Problémát jelent viszont, hogy az ún. „ion elnyomás” miatt a vizsgált komponensek ionizálhatósága sok esetben csak kismértékű, így a kimutatási határok általában nagyobbak, mint a gázkromatográfiás-tömegspektrometriás (GC-MS) technika alkalmazása esetén, illetve nagyszámú belső standardra van szükség a jelenség kompenzálására.

Mindkét módszer esetén a minták megfelelő előkészítése nélkülözhetetlen. Leggyakrabban szilárd fázisú extrakciót alkalmaznak, amelyhez más és más töltetet használnak; legjellemzőbb a C18-as polimerrel módosított szilikagél és az 1-vinil-2-pirrolidon-divinil-benzol kopolimer.

### A nem-szteroid gyulladáscsökkentő és fájdalomcsillapító gyógyszerek (NSAID)

Az általunk vizsgált négy gyulladásgátló gyógyszer az ibuprofen, a naproxen, a ketoprofen és a diclofenak voltak.

Világszerte, így Magyarországon is közkedvelt gyógyszerek. Fogyasztásuk évről-évre növekszik. Például az Ibuprofen gyógyszerhatóanyag-eladás Magyarországon 2004 és 2008 között négy és félszeresére növekedett. A Diclofenak éves eladása viszont gyakorlatilag stagnál. Ez utóbbi vegyülettel kapcsolatban érdemes megjegyezni, hogy a környezetben perzisztens és kimutatták, hogy a szennyvíztisztítás során alig bomlik le (18-35% az eltávolítás hatékonysága, míg Ibuprofenre 71-95%, Naproxenre 50-88%, Ketoprofenre pedig 36-77%).

### A vizsgált vegyületek adatai

Ezek a vegyületek nem tartalmazzak szteránvázat, egymáshoz nagyon hasonló szerkezeti elemeket viszont igen és gyengén savas karakterűek (pKa~4).

#### Ibuprofen

**Összegképlet:** C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>

CAS szám: 15687-27-1

Molekulatömeg (g/mol): 206,29

#### Ketoprofen

**Összegképlet:** C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>

CAS szám: 22071-15-4

Molekulatömeg (g/mol): 254,28

#### Naproxen

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>

22204-53-1

230,27

#### Diclofenak

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>Cl<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>

15307-86-5

296,15



## ANYAG ÉS MÓDSZER

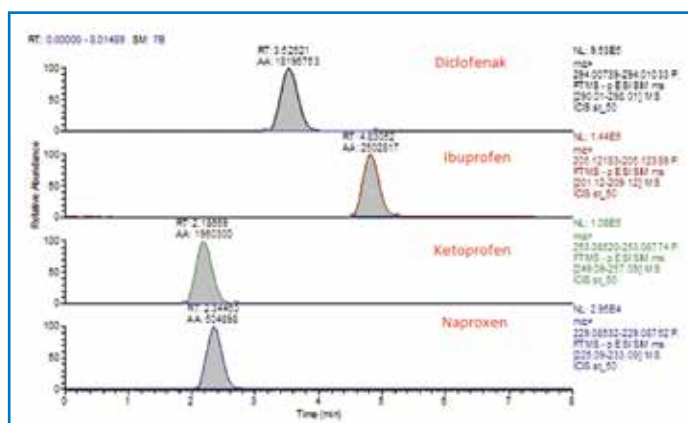
Az eluens elkészítéséhez minden esetben LC-MS minőségű oldószereket és vegyszereket (Fischer Scientific) használtunk. A gyógyszer-hatóanyag standardecket a Sigma-Aldrich Kft-től szereztük be.

A vizsgálatokat egy pontos tömegmérésre alkalmas Q-Exactive Orbitrap HPLC/MS/MS készülékkel (Thermo, USA) és a hozzá kapcsolt Dionex Ultimate 3000 RS HPLC-MS rendszerrel végeztük. A mintákból 5-5 µl-t Thermo Accucore C18, 100/2,1 (hossz/átmérő, mm), 2,6 µm szemcseméretű kolonnára injektáltuk. Az eluens összetétele: A: 500 ml víz, 10 ml acetonitril, 2,5 mM ammónium-acetát, 0,4 ml hangyasav, B: 500 ml acetonitril, 10 ml víz, 2,5 mM ammónium-acetát; A-B arány: 50%-50%. Az eluens áramlási sebessége: 0,2 ml/perc, a kolonnatér hőmérséklete: 25 °C. Elemzési idő: 8 perc

## EREDMÉNYEK ÉS MEGVITATÁSUK

A tervezett mintaszám nagysága miatt a célunk egy olyan módszer kifejlesztése volt, ami rövid idő alatt, hatékonyan képes a négy anyag szeparálására és egyidejű, egyetlen kromatogramból történő mérésére. Az optimalizálási kísérletek eredményeképpen olyan módszerhez jutottunk, amivel izokratikus körülmények között 8 perces futásidővel szét tudtuk választani a négy anyagot. Az optimalizált mérési körülményekkel végrehajtott mérések közül az alábbiakban bemutatunk egy próbamérést, amely a mérendő anyagok standardjainak keverékét 50 ng/ml koncentrációban tartalmazza.

Esetünkben a tömegspektroszkópiás detektálás a pontos tömegmérésen alapul. A tömegspektrométer 5 tizedes pontossággal méri a monoizotópos molekulatömeget, az eltérés az elméleti és a mért molekulatömeg között maximum  $\pm 5$  ppm. Az online tömegspektroszkópiás adatbázisok adatai alapján mind a pozitív, mind a negatív ionizálási mérési technika szóba jöhetett, ezért vizsgálatokat végeztünk mindkét módszerrel. Azt tapasztaltuk, hogy a negatív módban végzett mérések esetén az érzékenység sokkal nagyobb, így a továbbiakban ezt alkalmaztuk:



A bonyolult mátrix (mind a szennyvíz, mind a komposzt több ezres nagyságrendben tartalmaz vegyületeket) és a minél nagyobb érzékenység miatt az úgynevezett szelektív ionkövetési technikát (Selective Ion Monitoring, röviden SIM) használtuk. A SIM mérési módban a készülékben található kvadrupól kizárólag az úgynevezett Inclusion List-ben megadott molekulatömegű ionokat engedi át a detektorba, ami esetünkben a négy gyógyszer-maradvány molekulatömege. A tömegspektrométer mérési paramétereit a következők voltak:

Polaritás: negatív

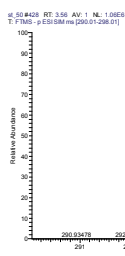
Mérési tartomány: 150-360 m/z

Feszültség: 3,8 kV

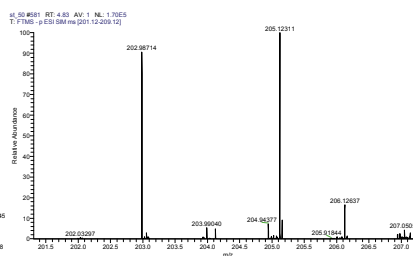
Felbontás: 70000

Az alábbi ábrákon a négy gyógyszer-hatóanyag jellegzetes tömegspektrumait mutatjuk be:

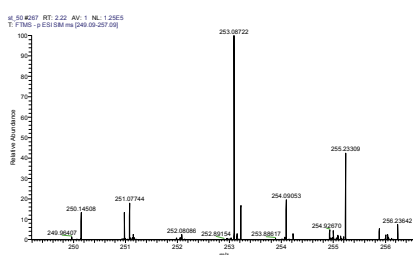
Diclofenak (M-H)<sup>-</sup>: 294,00886



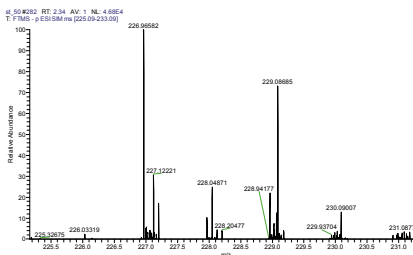
Ibuprofen (M-H)<sup>-</sup>: 205,12286



Ketoprofen (M-H)<sup>-</sup>: 253,08647



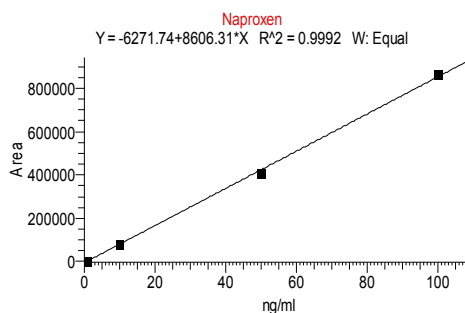
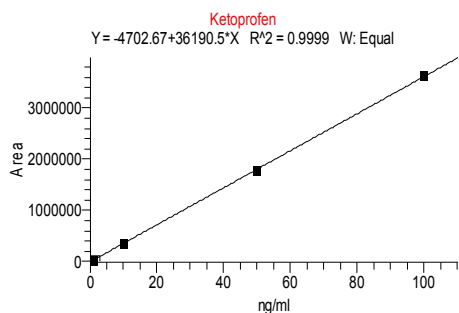
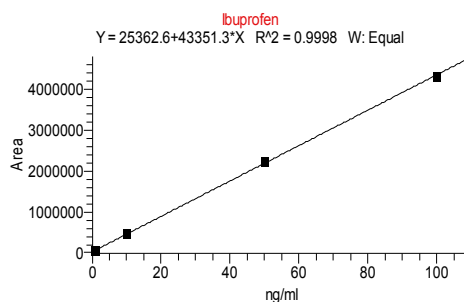
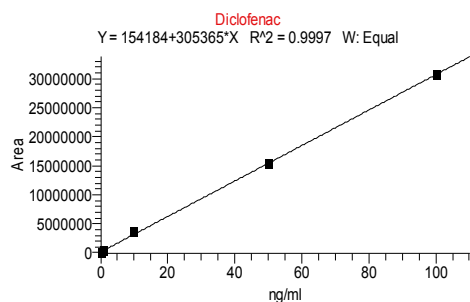
Naproxen (M-H)<sup>-</sup>: 229,08647



Ahhoz, hogy a mérésekhez alkalmazható koncentráció-tartományt meghatározhasuk, szükségünk volt a detektálási határ és a kvantitálási határ megmérésére. Az analitikai kémiában legáltalánosabban elfogadott elv szerint egy mért mennyiség akkor használható mennyiségi meghatározásra, ha a mérés során a jel/zaj hányados legalább 10. Méréseink során a négy gyógyszer-hatóanyag LOQ-ját külön mérésekben határoztuk meg. A törzsoldatokat addig hígítottuk, míg a jel/zaj arány 10 és 50 közé esett. A négy kromatogramot az 1. számú melléklet (file: 1\_LOQ meghatározása) tartalmazza. Vizsgálataink azt mutatták, hogy Diclofenak esetében az LOQ 50 pg/ml, míg a másik három hatóanyag esetében 1 ng/ml. Az LOD-eket külön nem mértük meg, ezek származtathatók az LOQ-ból (a jel/zaj arány az LOD esetében legalább 3).

A mennyiségi meghatározásokhoz úgynevezett külső standard (más néven kalibrációs) módszert alkalmaztunk. A hatóanyagok keverékéből készítettünk egy hígítási

sort, melyet minden mérési sorozat elején megmértünk. A kalibráláshoz minden esetben legalább 4, különböző koncentrációjú oldatot használtunk, figyelembe véve az előzőekben meghatározott LOQ értékeket. Az Ibuprofen, Ketoprofen és Naproxen esetében a koncentrációk rendre 1 ng/ml, 10 ng/ml, 50 ng/ml és 100 ng/ml voltak, míg a Diclofenak esetében ezek mellé betettünk egy alsó, 0,1 ng/ml-es koncentrációjú standardet is. A mérési pontokra (amik a tömegspektrométer által detektált ionáram-görbék alatti területet jelentik) egyenest illesztve, majd az ismeretlen mintát megmérve, az egyenes egyenletéből számolható az ismeretlen minta koncentrációja. Az alábbiakban bemutatjuk a négy gyógyszer-hatóanyag egy-egy jellegzetes kalibrációs egyenesét:



Tekintettel a nagyszámú mintára és az erősen korlátozott időre, arra kellett törekednünk, hogy az extrakció hatásfokának maximalizálása mellett a lehető legegyszerűbb minta előkészítést dolgozzuk ki. Szennyvíz esetében 0,22 mikronos szűrőn történő szűrés elegendőnek bizonyult, mert a vizsgált anyagok koncentrációja a szennyvízben minden esetben beleesett a kalibrációs tartományba.

Szennyvíziszap és komposzt esetében folyadék-szilárd extrakciós módszert alkalmaztunk. Többféle oldószert kipróbáltunk. Metanolt, izo-propanolt, acetonitrilt és ezek vízzel alkotott elegyeit különböző arányban. A tiszta metanol és acetonitril bizonyult a legjobbnak, nem volt köztük számottevő különbség. Végül az acetonitril mellett döntöttünk, figyelembe véve, hogy az eluensünk acetonitril-víz volt. Megvizsgáltuk azt is, hogy milyen hatása van az oldószer mennyiségének. 2 gramm komposztot extraháltunk 5, 10 és 20 ml acetonitrillel. 5 ml oldószer esetén a szuszpenzió nagyon nehezen volt kevertethető, így ez nem jöhetett szóba. 10 ml esetén ez a probléma eltűnt. A 10 és 20 ml-rel történő extrahálás eredményeiben nem volt számottevő különbség, így a 10 ml acetonitril mellett döntöttünk. Vizsgáltuk az intenzív kevertetés és az ultrahangozás

hatásait is. Egyértelmű volt, hogy mindkettő előnyös hatással van a hatóanyagok kioldására. Legalább 2 perc intenzív kevertetés (Vortex) és 20 perc ultrahangozás tűnt a legelőnyösebbnek. Még egy rendkívül fontos tényezőt vizsgáltunk: a pH-t. Mind a négy hatóanyag karbonsav. A pK értékeik rendre:

Diclofenak: 4,15	Ibuprofen: 4,43
Ketoprofen: 4,45	Naproxen: 4,15

Látható, hogy 4-es, vagy e fölötti pH-n ezek az anyagok részben vagy egészében ionos formában vannak jelen, így nagyon leromlik az acetonitrillel történő extrakció hatásfoka. Számunkra az az előnyös, ha a gyógyszer-hatóanyagok karbonsav (protonált) formában vannak jelen. Azt találtuk, hogy 3 az a pH-érték, aminél lejjebb menve már nincs látható növekedés a kiextrahált anyagok mennyiségében. Savanyításra a legkézenfekvőbb ecetsavat választottuk, hiszen az általunk alkalmazott ammónium-acetát puffer egyik alkotórésze, így nem befolyásolja rendszerünket.

Ezen vizsgálatok és optimalizálások eredményeképpen a minták előkészítése során a következő procedúrát alkalmaztuk:

A vizsgálandó mintából (szennyvíziszap, komposzt) 0,01 g-os pontosságú mérlegen kimérünk  $2,00 \pm 0,50$  g-ot egy 50 ml-es Falcon-csőbe. Hozzáadunk 9,8 ml analitikai tisztaságú acetonitrilt és 0,2 ml 98-100%-os ecetsavat. A csövet ezután 1-2 percig Vortex-en intenzíven kevertetjük, majd 20 percig ultrahangozzuk szobahőmérsékleten. A szuszpenzió tisztájából felszívunk kb. 2 ml-t egy eldobható fecskendőbe, majd a tüt 0,22 mikronos fecskendőszűrőre cserélve a mintát leszűrjük egy mintatartó üvegbe. A szűrés végeztével az üveget lezárjuk és a mintát a mérés megkezdéséig 4 °C-on tároljuk.

Külső standard módszer alkalmazásánál rendkívül fontos annak a meghatározása, hogy a mátrixban lévő hatóanyagot milyen hatékonysággal tudjuk kiextrahálni. Ennek érdekében kiterjedt vizsgálatokat folytattunk a már kidolgozott módszer felhasználásával. 3-3 komposzt és iszap mintát az előzőekben ismertetett módon előkészítettünk majd lemértünk. Ugyanezen minták másik részleteihez ismert mennyiségű standard-olatokat adtunk, 2-3 percig intenzíven kevertettük őket, majd egy éjszakán át állni hagytuk. Ezután feldolgoztuk és megmértük őket ugyanúgy, mint azt az előzőekben leírtuk. A kezelt és kezeletlen minták eredményeinek különbségéből ki tudtuk számolni hatóanyagoként a visszanyerést.

A következő értékeket kaptuk:

Hatóanyag	Iszap (%)	Komposzt (%)
Diclofenak	57,1	68,6
Ibuprofen	74,8	97,9
Ketoprofen	64,8	50,1
Naproxen	51,7	53,8

## KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Tudományos munkánk a TÁMOP-4.2.2.D-15/1/KONV-2015-0014 pályázathoz („Települési szennyvizek innovatív és környezettudatos tisztítása és a szennyvíziszapok környezetbarát elhelyezése”) kapcsolódott. Köszönetünket fejezzük ki Dr. Kalmár Imre projektvezetőnek, Dr. Balázs Sándor szakmai vezetőnek sokrétű segítségükért, Tarekné dr. Tilistyák Juditnak, Pályiné dr. Krekk Zsuzsannának és Tóth Istvánnénak a minta előkészítésben végzett precíz munkájukért. Köszönjük a Nyírségvíz laboratóriumából közreműködő kollégák segítőkészségét.

## IRODALOMJEGYZÉK

- Afonso-Olivares C, Sosa-Ferrera Z, Santana-Rodríguez JJ. 2012 Analysis of anti-inflammatory, analgesic, stimulant and antidepressant drugs in purified water from wastewater treatment plants using SPE-LC tandem mass spectrometry. *Journal of Environmental Science and Health A*, 47: 887–895.
- Maggon, K. 2005. Best-selling human medicines 2002-2004. *Drug Discovery Today*, 739-742.
- Ternes T.. 1998. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Res.* 32: 3245–3260.
- Ternes, T., Meisenheimer, M., McDowell, D., Sacher, F., Brauch, H.-j., Haist-Gulde, B., et al. 2002. Removal of Pharmaceuticals during Drinking Water Treatment. *Environ. Sci. Technology*, 3855-3863.
- Zhou, J., Zhang, Z., Banks, E., Grover, D., Jiangb, J. 2009. Pharmaceutical residues in wastewater treatment works effluents and their impact on receiving river water. *Journal of Hazardous Material*, 655-661.
- Zuehlke S, Duennbier U, Heberer T. 2004. Determination of polar drug residues in sewage and surface water applying liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 76: 6548-6554.

## HPLC/MS METHOD FOR THE DETERMINATION OF PHARMACEUTICAL RESIDUES IN MUNICIPAL WASTE WATER, SLUDGE AND COMPOST

**Zoltán Cziáky, József Jekő, László Sinka**

*College of Nyíregyháza, Agricultural and Molecular Research and Service Institute,  
H-4400 Nyíregyháza, Sóstói str. 31/b, Hungary  
E-mail: cziaky.zoltan@nyf.hu*

The development of methods for analysis of pharmaceutical residues in the environment has been widely publicized. Among pharmaceuticals, nonsteroidal antiinflammatory drugs (NSAIDs) represent one of main nonprescribed therapeutical groups. This communication describes the analytical methods developed for a study carried out on samples collected at the local wastewater and sludge treatment plants in Nyíregyháza. Pilot-scale studies were performed for removal of ibuprofen, naproxen, ketoprofen, diclofenac using selected microorganisms and the concentration of pharmaceutical residues were monitored from wastewater (influent and effluent), sludge and compost. A simple and quick sample pretreatment followed by liquid chromatography–mass spectrometry method was applied for the determination of pharmaceuticals. An isocratic HPLC analysis (eluent: water-acetonitrile-NH<sub>4</sub>OAc-HCOOH) was performed using a Dionex HPLC instrument equipped with a Thermo Accucore C18 column (100 mm×2.1 mm, particle size 2.6 μm) at a flow rate of 0.2 ml/min. MS analysis was performed using a Thermo Q-Exactive Orbitrap mass spectrometer equipped with a electrospray interface in negative-ion mode. The method quantification limits were between 50 pg/mL-1 ng/mL. The recovery rates of the liquid/solid extraction applied for sludge and compost spiked at ng/mL levels ranged from 50.1 to 97.7 %.



# SZENNYVÍZISZAP ÉS SZENNYVÍZISZAP KOMPOSZT MEZŐGAZDASÁGI HASZNOSÍTÁSÁNAK HELYZETELEMZÉSE SZABOLCS-SZATMÁR-BEREG MEGYÉBEN

Uri Zsuzsanna, Simon László, Irinyiné Oláh Katalin, Vígh Szabolcs,  
Vincze György

*Nyíregyházi Főiskola, Műszaki és Agrártudományi Intézet,  
Agrártudományi és Környezetgazdálkodási Intézeti Tanszék,  
4400 Nyíregyháza, Sóstói út 31/b.  
E-mail: urizs@nyf.hu*

## ÖSSZEFOGLALÁS

2015 októberében kérdőíves vizsgálatot végeztünk mezőgazdasági termelők körében azzal a céllal, hogy felmérjük a szennyvíziszap és szennyvíziszap komposzt mezőgazdasági hasznosításának helyzetét Szabolcs-Szatmár-Bereg megyében és ezek alapján meghatározzuk a közeljövőben esetlegesen aktuálissá váló tennivalókat. 25 kérdésből álló kérdőívet állítottunk össze. A felmérés során az általunk megkeresett számos gazdálkodó közül 129 esetben kaptunk visszajelzést. Kutatásunk rávilágított arra, hogy a szennyvíziszap és szennyvíziszap komposzt termőföldön való hasznosítási lehetőségei megyénkben jelenleg nem megfelelően kihasználtak. A mezőgazdasági termelők döntő többsége vagy egyáltalán nem hallott a szennyvíziszap szerves trágyaként való felhasználásának lehetőségéről vagy nem rendelkezett elegendő információval a növényre és talajra gyakorolt kedvező hatását illetően. A megkérdezett gazdálkodók jelentős része nyitott a szennyvíziszap és szennyvíziszap komposzt mezőgazdasági felhasználására, amennyiben az a jövedelmezőség szempontjából kedvező kilátásokat nyújtana, illetve ha a gyakorlatban meggyőző példákat szolgáltatna.

## BEVEZETÉS

A szennyvíziszap a települési szennyvíztisztítás melléktermékeként keletkezik. Napjainkban a növekvő csatornázottság következtében a keletkező szennyvíziszap mennyisége is folyamatosan növekszik. Így a szennyvíziszap környezetbarát elhelyezésének, hasznosításának megoldása egyre sürgetőbb hulladékgazdálkodási feladat. Számos kísérleti eredmény bizonyította, hogy a szennyvíziszap és a szennyvíziszap komposzt talajjavításra és tápanyag-utánpótlásra történő használata járható út lehet az újrahasznosításra (Kovács et al., 2003).

A települési szennyvíziszapok viszonylag nagy mennyiségű szerves anyagot tartalmaznak. Elsősorban ennek köszönhető az iszapok talajjavító hatása, mely főleg a rossz vízgazdálkodású, szerves anyagokban szegény, biológiai aktivitásukban leromlott talajokon érvényesül. Különösen a kolloidokban szegény, ásványi homoktalajok, a sa-



vanyú homok- és erdőtalajok, a sekély termőrétegű váztalajok javításában használható fel sikerrel a szennyvíziszap, míg erősen kötött talajokban éppen a túl tömör szerkezet lazításával hat előnyösen (Vermees, 2005).

A szennyvíziszapok növényi tápanyag-tartalma szintén kedvező. A víztelenített iszapok beltartalmát az istállótrágya beltartalmával összehasonlítva megállapítható, hogy a nedvesség- és a szárazanyag-tartalom hasonlóan alakul, a nitrogén és foszfor mennyisége közel kétszeres a víztelenített iszapban, a káliumtartalom pedig közel azonos. Ezen megállapítások alapján a szennyvíziszapok valóban alkalmasak lehetnek tápanyag-utánpótlásként való hasznosításra és átvehetik az istállótrágya szerepét (Nyugat-Magyarországi Egyetem, 2014).

Jelen tanulmány áttekintést ad a Szabolcs-Szatmár-Bereg megyében gazdálkodók mezőgazdasági tevékenységének jellegéről, tápanyag-utánpótlási szokásairól. Tájékoztatást nyújt továbbá a termelők szennyvíziszap és szennyvíziszap komposzt termőföldön történő hasznosításához való attitűdjéről. Felmérésünk elvégzésével célunk volt továbbá, hogy feltárjuk a kezelt települési szennyvíziszap és szennyvíziszap komposzt mezőgazdasági felhasználásának megyei helyzetét és javaslatokat fogalmazzunk meg az iszap szerves trágyaként való szélesebb körű elterjedésére vonatkozóan.

### A felmért gazdaságok mezőgazdasági tevékenységének jellemzése

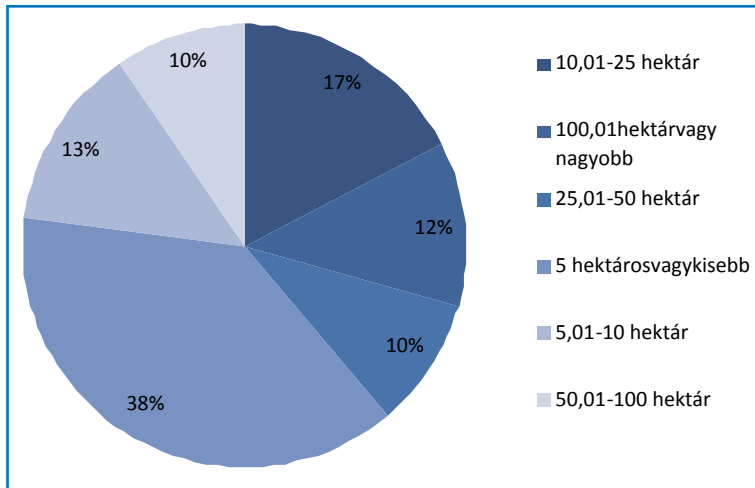
A kérdőívet kitöltő 129 gazdálkodóból a mezőgazdasági tevékenység jellegéről 126 termelő nyilatkozott. A felmért agrártevékenységet folytató gazdák túlnyomó többsége (több mint fele) szántóföldi növénytermesztést folytat. A megkérdezettek jelentős számban kertészeti kultúrával rendelkeznek, de gyakori volt a egyes gazdálkodást végzők (szántóföldi és kertészeti termesztést egyaránt folytatók) köre is. A felsorolt három típus az összes vizsgált gazdaság 84%-át teszi ki.

A vizsgált gazdaságokban összesen 84 féle növényt termesztettek. A válaszadók körében a meghatározó növény a kukorica mellett az alma és a napraforgó (1. táblázat).

1. táblázat. A felmért gazdaságokban leggyakrabban termesztett növények.

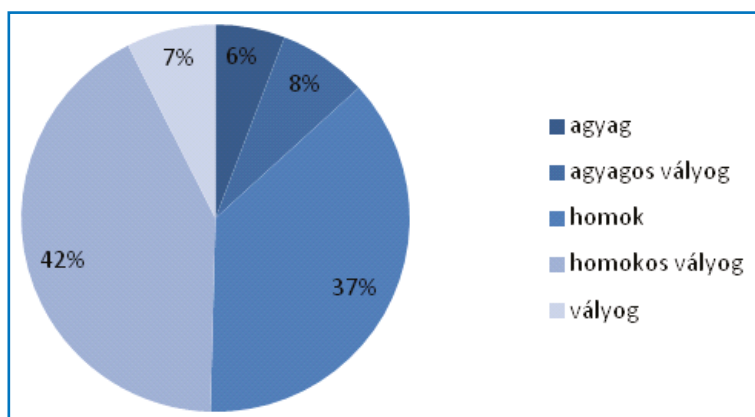
Termesztett növény	Gazdaságok száma
kukorica	84
alma	40
napraforgó	39
búza	33
triticale	22
meggy	17
repce	16
lucerna	10
körte	9
szilva	9
dohány	8

A megművelt földterület nagyságával kapcsolatban 128 esetben rendelkezünk információval. Legfeljebb 5 hektáros területű gazdaságból 48, 5-10 hektáros gazdaságból 17, 10-25 hektáros gazdaságból 22, 25-50 hektáros gazdaságból 12, 50-100 hektáros gazdaságból 12, 100 hektárnál nagyobb gazdaságból 15 szerepel az adatbázisunkban. Az 1. ábrán a gazdaságok területnagyság szerinti megoszlását mutatjuk be.



1. ábra. A vizsgálatban résztvevő gazdaságok földterület-nagyság szerinti megoszlása

A szennyvíziszapok termőföldön történő hasznosítása estén meghatározó szempont a talaj kémhatása és mechanikai összetétele, mivel 5,5-nél alacsonyabb pH-értékű és szélsőséges mechanikai összetételű (durva homok vagy nehéz agyag) talajon az iszap mezőgazdasági felhasználása nem engedélyezett. A vizsgált termőtalajok több mint fele (63%) 5,5-6,2 kémhatású. Az esetek harmadában (33%) a pH 5,5 alatti, igen kis (4) százalékban pedig 6,2 feletti. A vizsgálatban résztvevő gazdaságok termőtalajának fizikai talajféleség szerinti megoszlását a 2. ábra szemlélteti. A megkérdezettek közül 48 fő a kémhatásra, 6 fő a fizikai talajféleségre vonatkozóan nem rendelkezett információval.



2. ábra. A vizsgálatban résztvevő gazdaságok fizikai talajféleség szerinti megoszlása

### **A felmért gazdaságok tápanyag-gazdálkodása**

A talaj termőképességének fenntartásához, a kívánt hozamok eléréséhez elengedhetetlenül szükséges a megfelelő színvonalú tápanyag-utánpótlás. Az elmúlt másfél évtizedben a műtrágyázás lett a legelterjedtebb talajerő-visszapótlási módszer, miközben a talaj agronómiai szerkezetét is kedvezően befolyásoló szerves trágyázás jelentősége csökkent. Ez utóbbi a haszonállatok számának visszaesésével függött össze. A helyzet-elemzés során hasonló tendenciát tapasztaltunk mi is. A vizsgált gazdaságok 49%-a a használatában lévő mezőgazdasági területére műtrágyát juttatott ki, 27%-a istállótrágyát alkalmazott. Kedvező a zöldtrágyázást folytató termelők viszonylag magas aránya (12%).

Az is megállapítható, hogy a megkérdezetteknek csupán 12%-a használ mésztrágyát a művelésük alatt álló területeik döntően kedvezőtlen kémhatású (savanyú) talajának javítására.

### **Szennyvíziszap és szennyvíziszap komposzt mezőgazdasági felhasználása**

A szennyvíziszapok mezőgazdasági felhasználásának előírásait a szennyvizek és szennyvíziszapok mezőgazdasági felhasználásának és kezelésének szabályairól szóló 50/2001. (IV. 3.) Korm. rendelet tartalmazza. A rendeletnek megfelelően a mezőgazdaságban csak kezelt szennyvíziszap helyezhető el. A rendelet tartalmazza azokat a feltételeket, amelyek teljesülése mellett a talaj alkalmas az iszap fogadására (Tamás, 1998). A mezőgazdasági hasznosítás engedélyhez kötött tevékenység, megszerzése talajvédelmi tervhez kötött, amelynek alapján az engedélyt a talajvédelmi hatóság adja ki, a közegészségügyi, állat-egészségügyi, környezetvédelmi, valamint vízügyi szakhatóság bevonásával. A tanulmány készítése során célunk volt felmérni, hogy a mezőgazdasági termelők ismerik-e a fent említett Kormányrendeletet. Eredményeink szerint a gazdálkodók nagy része (háromnegyede) nincs tisztában a szennyvizek és szennyvíziszapok mezőgazdasági felhasználásának jogi szabályozásával.

Vizsgáltuk a szennyvíziszap és szennyvíziszap komposzt tápanyag-utánpótlás céljából történő felhasználásával kapcsolatos tapasztalatokat. Megállapítottuk, hogy a megkérdezett gazdák igen nagy része nem rendelkezik korábbi tapasztalatokkal a szennyvíziszap és szennyvíziszap komposzt mezőgazdasági felhasználása terén. A felhasználásra nemleges választ adók többsége vagy egyáltalán nem hallott az iszap termőföldön való elhelyezésének lehetőségéről vagy nem tartja elegendőnek az annak hatásaival kapcsolatban rendelkezésre álló információkat. A hatósági engedélyeztetés, az értékesítési ár, a bizalmatlanság csupán viszonylag kisszámú gazdálkodó esetében jelenik meg a hasznosítás hiányának okaként.

Mindösszesen 7 termelő nyilatkozott úgy, hogy korábban már alkalmazott a termőtalaj tápanyag-utánpótlására települési szennyvíziszapot vagy szennyvíziszap komposztot. A 7 gazdaság mindegyike szántóföldi növénytermesztést folytat, az iszap vagy szennyvíziszap komposzt kijuttatása elsősorban kukorica növény alá történt szerves trágya-szóróval. A válaszolók közül hárman nem tapasztaltak nehézséget a kijuttatással kapcsolatban, a problémákat jelzők közül ketten a termék folyékonyságára, ketten annak túlzottan „összeállt” voltára utaltak technikai nehézségként.

A szennyvíziszap-használatra vonatkozó jövőbeli terveiről 117 termelőtől kaptunk választ. A válaszok alapján úgy tűnik, a gazdálkodók jelentős része nyitott lenne a szennyvíziszap mezőgazdasági felhasználására, az iszap jövőbeli használatától csupán a megkérdezettek harmada zárkózott el.

## KÖVETKEZTETÉSEK ÉS JAVASLATOK

A szennyvíztisztítás terjedésével a keletkező iszapmennyiség drasztikusan növekszik. Az ártalommentes elhelyezés egyik lehetősége a mezőgazdaságban való hasznosítás. A szennyvíziszap trágyaként alkalmazva számos pozitív hatással bír, felhasználható a talaj szervesanyag- és tápanyag-tartalmának javítására.

Kérdőíves felmérésünk alapján megállapítható, hogy a megkérdezett mezőgazdasági termelők nem rendelkeznek elegendő információval a szennyvíziszapok növényre és talajra gyakorolt kedvező hatását illetően. Az iszapok mezőgazdasági felhasználásának kiszélesítésére ösztönzőleg hatna a gazdálkodók bővebb tájékoztatása, de nem elhanyagolható tényező az egyszerűbb engedélyeztetési eljárás és a hatósági eljárási díj elengedése vagy csökkentése sem.

## KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Tudományos munkánk a TÁMOP-4.2.2.D-15/1/KONV-2015-0014 pályázathoz („Települési szennyvizek innovatív és környezettudatos tisztítása és a szennyvíziszapok környezetbarát elhelyezése”) kapcsolódott.

## IRODALOMJEGYZÉK

- Kovács A., Kovács R., Pétsy Zs., Szűcs B., Zelei K., 2003. A szennyvíziszap-kezelés és hasznosítás jogi, gazdasági, műszaki, környezet-egészségügyi feltételrendszere. Tanulmány, Budapest. (kézirat)
- Nyugat-Magyarországi Egyetem Mezőgazdaság- és Élelmiszertudományi Kar, 2014. A szennyvíziszapok reciklálási lehetőségei, különös tekintettel a mezőgazdaságban történő hasznosításra. II. Tanulmány, Mosonmagyaróvár. (kézirat)
- Tamás J., 1998. Szennyvíztisztítás és szennyvíziszap elhelyezés. Debreceni Agrártudományi Egyetem, Debrecen.
- Vermes L., 2005. Hulladékgyártás, hulladékhasznosítás, harmadik átdolgozott és bővített kiadása. Mezőgazda Kiadó, Budapest.
- 50/2001. (IV. 3.) Korm.rendelet a szennyvizek és szennyvíziszapok mezőgazdasági felhasználásának és kezelésének szabályairól

## **ANALYSIS OF THE SITUATION OF AGRICULTURAL UTILIZATION OF SEWAGE SLUDGE OR SEWAGE SLUDGE COMPOST IN SZABOLCS-SZATMÁR-BEREG COUNTY, HUNGARY**

**Zsuzsanna Uri, László Simon, Katalin Irinyiné Oláh, Szabolcs Vigh,  
György Vincze**

*College of Nyíregyháza, Technical and Agricultural Institute,  
Department of Agricultural Science and Environmental Management,  
H-4400 Nyíregyháza, Sóstói str. 31/b, Hungary  
E-mail: urizs@nyf.hu*

Investigations were carried out based on questionnaires during October 2015 to survey the situation of agricultural utilization of sewage sludge and sewage sludge compost in Szabolcs-Szatmár-Bereg County in Hungary. The questionnaire was compiled from 25 questions. Based on answers of farmers the aim of this work was to determine the necessary agenda in the near future. Numerous farmers were asked to fill out the questionnaire, and we received feedback from 129 farmers. Our research revealed that the utilization sewage sludge of sewage sludge compost on arable lands for re-supply of mineral nutrients is not enough exploited in the county. The vast majority of famers never heard about the possibility of using sewage sludge as organic fertilizer, or does not have enough information on the positive impacts of sewage sludge on soil or plant. Significant part of the interviewed farmers is open for agricultural utilization of sewage sludge or sewage sludge compost, if the profitability would provide a positive outlook, or if the practice would serve convincing examples.

# THE EFFECT OF MUNICIPAL SEWAGE SLUDGE ON SOIL PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES AND CHEMICAL COMPOSITION OF GRAIN AND STRAW OF SPRING BARLEY

**Jacek Antonkiewicz, Florian Gambuś**

*Department of Agricultural and Environmental Chemistry,  
University of Agriculture in Krakow, A. Mickiewicz 21, 31-120 Krakow, Poland  
E-mail: rranton@kcyf-kr.ed.pl and rgambus@cyf-kr.edu.pl*

## SUMMARY

A large percentage of light soils and the need for improving their physicochemical properties as well as reduced production of natural fertilizers as a result of a dwindling number of farm animals are the main factors speaking in favor of agricultural application of municipal sewage sludge in Poland. Sewage sludge contains substantial amounts of organic matter and nutrients which are needed by plants, in amounts close to manure. For these reasons, it should be used environmentally. Increasing requirements with respect to environmental protection bring about the necessity to use organic waste for fertilization. The municipal sewage sludge was applied under spring barley cultivated on heavy soil with neutral reaction. The content of assimilable components in that soil was at a low level, and the amount of heavy metals did not exceed acceptable values. After application of municipal sewage sludge in a dose of 5.34 t d.m. · ha<sup>-1</sup> (which corresponded to 24 t fresh matter), favorable changes in soil physicochemical properties were determined. We observed an increase in soil richness in organic carbon, total nitrogen as well as an increase in the level of assimilable macroelements. The chemical analysis of the plant material showed that spring barley fertilized with sewage sludge contained more macronutrients, which increased its fodder value. The research showed that municipal sewage sludge increased the uptake of macronutrients.

## INTRODUCTION

In recent years, there has been a very dynamic development of the sewage system and also of the sewage treatment technology alone. That is why there are more and more sewage treatment plants in Poland and therefore the problem of municipal sewage sludge management is intensifying (Environment, 2015; Bień et al., 2011). The amount of municipal sewage sludge in Poland amounted to 556.0 thousand tons in 2014, and year by year this number has been growing steadily (Environment, 2015). Therefore, there is an urgent need to take actions aiming at its proper utilization and management. How sewage sludge is to be used depends on its chemical composition and biological quality (Waste Act, 2012; Regulation, 2015). In Poland, the use of municipal sewage sludge in agriculture amounts to over 19%, in land reclamation – 3.9%, whereas more

than 5.6% of the total amount of produced waste is disposed (Environment, 2015). Using sewage sludge in agriculture may take place only when users are convinced of its good quality and when they are convinced that, when following all safety standards, sewage sludge will have a beneficial effect on crops and soil properties (Achmed et al., 2010; Gondek, 2012). Sludge from rural sewage treatment plants, into which mainly domestic sewage flow, might prove useful in agriculture. Generally, such sludge contains low (tolerable) amounts of heavy metals and can be used in agriculture to fertilize cultivated plants (Bauman-Kasubaska and Sikorski, 2008). Municipal sewage sludge is a good substitute for organic fertilizers. Thanks to the agricultural application of this waste, nutrients and organic matter (which is necessary in reproduction of humus) are recovered.

Therefore, the aim of the undertaken research was to assess the effect of municipal sewage sludge on soil physicochemical properties and on the chemical composition of barley cultivated in the first year after its application.

## MATERIALS AND METHODS

The research on the agricultural application of municipal sewage sludge was carried out in field experiment conditions, on two production fields (each with a surface of 1 ha) in the commune of Iwanowice in the Malopolska province.

### *Soil and sewage sludge*

The fundamental physicochemical properties of soil and of municipal sewage sludge are shown in Table 1. The soil on which the production experiment was set up was classified as silt loam; it contained 13% sand, 53% silt, 34% clay (Polish Soil Classification, 2011). It was characterized by neutral reaction, and the content of available P, K and Mg was at a very low level. Heavy metal content in the soil did not exceed permissible values for agricultural use of municipal sewage sludge (Regulation, 2015).

Municipal sewage sludge as organic waste with catalogue number 190805 (Waste Catalogue, 2014) was stabilized and hygienized. It came from the communal sewage treatment plant in Iwanowice. The sewage sludge was applied once and mixed with the surface soil layer (0-25 cm). Heavy metal content determined in the municipal sewage sludge did not exceed permissible values for agricultural use of municipal sewage sludge (Regulation, 2015). Acceptable levels of microbiological pollution in the used sewage sludge were not exceeded.

### *Scheme and conditions of the field experiment*

A production field on which "Rataj" variety spring barley was cultivated was the control (I). Municipal sewage sludge was not applied in that treatment, only mineral fertilization of 60:50:70 kg NPK was applied. Nitrogen fertilizer in the form of urea (46 % N), phosphorus fertilizer in the form of triple superphosphate (46 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) and potassium salt (50 % K<sub>2</sub>O) were applied. The dose of mineral fertilizers applied under spring barley covered nutrient requirements of this plant.

In the treatment with sewage sludge (II), spring barley was fertilized with 24 tons

of municipal sewage sludge fresh matter, which corresponded to  $5.34 \text{ d.m.} \cdot \text{ha}^{-1}$ . The sludge was applied in autumn and distributed over the field using a manure spreader, and then plowed. In total,  $118 \text{ kg}$  nitrogen,  $19.5 \text{ kg P}_2\text{O}_5$ ,  $13.5 \text{ kg K}_2\text{O} \cdot \text{ha}^{-1}$  was introduced. In the treatment with sewage sludge (II), mineral fertilization was supplemented with phosphorus and potassium to the level applied in the control treatment (I). Spring barley was sown in spring, in the third decade of March, at a density of  $400$  germinating grains per  $1 \text{ m}^2$ . The barley was harvested in the second decade of August.

Table 1. Physicochemical properties of soil and sewage sludge

Parameter	Unit	Soil	Sewage sludge
Fraction 2-0.05 mm		13	-
Fraction 0.05-0.002 mm	%	53	-
Fraction < 0.002 mm		34	-
Dry mass		-	22.23
Reaction	$\text{pH}_{(\text{KCl})}$	6.95	9.14
Organic matter	$\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ d.m.}$	20.95	554.0
Cr (Chromium)		14.65	8.45
Zn (Zinc)		28.25	602.5
Pb (Lead)		15.20	25.34
Cu (Copper)	$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ d.m.}$	7.45	73.62
Cd (Cadmium)		0.34	0.626
Ni (Nickel)		11.80	5.63
Hg (Mercury)		0.030	0.416
Phosphorus ( $\text{P}_2\text{O}_5$ )		0.12	3.65
Potassium ( $\text{K}_2\text{O}$ )		6.3	2.5
Magnesium	$\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ d.m.}$	0.8	4.82
Calcium		16.5	98.7
Nitrogen		1.11	22.3
Sodium		2.3	1.1

#### *Determination of dry matter yield and chemical analysis methods*

In order to determine the amount of yield and to perform chemical analyses, 4 samples of plant material were collected from each production field (the control – I, and the one with sewage sludge – II) from an area of  $15 \text{ m}^2$ . After harvesting spring barley, the plant material was dried in a forced air circulation dryer at  $105^\circ\text{C}$ , in accordance with the widely accepted methodology of conducting field experiments (Ostrowska et al., 1991). After drying, air-dry mass yield of spring barley was determined. Samples of spring barley were subjected to dry mineralization in a muffle furnace at  $600^\circ\text{C}$  (Ostrowska et al., 1991).



After harvesting spring barley, 4 averaged soil samples were also collected from each treatment from an area of 15 m<sup>2</sup>, from a 0-25 cm layer. The soil material was dried in a forced air circulation dryer at 70°C. After drying, the following were determined in the soil: pH by potentiometric method in 1 mol dm<sup>-3</sup> KCl; organic C by Tiurin method; total N by Kjeldahl method; available phosphorus and potassium by Egner-Riehm method; assimilable magnesium by Schachtschabel method. Content of heavy metals (Cr, Zn, Pb, Cu, Cd, Ni) and of macroelements (Na, K, Mg, Ca, P) in the soil and sewage sludge was determined after digesting the samples in a mixture concentrated acids HNO<sub>3</sub> and HClO<sub>4</sub> (3:2, v/v). After mineralization of the plant and soil material, the content of the elements was determined using ICP-OES emission spectrometer (Jones and Case, 1990).

#### *Analytical quality control*

Determinations in each of the analyzed samples were carried out in three replications. Accuracy of the analytical methods was verified against certified reference materials and standard solutions: CRM IAEA/V – 10 Hay (International Atomic Energy Agency), CRM – CD281 – Rey Grass (Institute for Reference Materials and Measurements), CRM023-050 – Trace Metals – Sandy Loam 7 (RT Corporation).

#### *Calculations and statistical analysis of the results*

The gathered results were subjected to a statistical analysis using the procedure of variance analysis. Significance of the differences between means was determined separately for grains and separately for straw using Tuckey test, at a significance level  $\alpha \leq 0.05$ .

## **RESULTS AND DISCUSSION**

Due to considerable richness in organic matter and mineral components in municipal sewage sludge coming from a non-industrialized commune, agricultural use of municipal sewage sludge appears to be economically justified.

#### *Basic soil properties*

The conducted research shows that application of municipal sewage sludge to soil under spring barley, in a dose of 24 t fresh matter per hectare, caused an increase (although slight) in the content of organic matter, total nitrogen, and of available phosphorus, potassium and magnesium. It was also recorded that the sewage sludge slightly decreased soil pH (Table 2).

In the research by Grzywnowicz and Strutyński (1999) and Grzywnowicz (2003) it was also shown that municipal sewage sludge used for fertilization increases soil acidity. These authors point also to a positive effect of sewage sludge on the increase in the content of organic matter, total nitrogen and of available macroelements. In his research, Gondek (2012) also observed that the applied municipal sewage sludge had a beneficial effect on soil fertility.

Table 2. Chemical characteristic of soil

Treatment	pH (KCl)	Organic matter	N-total	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	Mg
		g · kg <sup>-1</sup> d.m.		mg · kg <sup>-1</sup> d.m.		
Control (I)	6.95	20.95	1.11	6.23	16.85	19.8
After sludge application (II)	6.86	21.20	1.24	6.75	17.42	20.5
LSD*	Ns**	Ns	Ns	Ns	Ns	Ns

\*LSD - Least Significant Differences; \*\*Ns - non significant

### *Spring barley yield*

The amount of sewage sludge dose under spring barley did not exceed nutrient requirements in terms of using nitrogen, phosphorus and potassium by spring barley. It is assumed that the utilization of nitrogen from sewage sludge amounts to approximately 50 % in the first year, which constitutes approximately 60 kg of available nitrogen (Aşık and Katkat, 2010). Our research shows that the municipal sewage sludge applied for fertilization increased the yielding of spring barley. More than 118 kg N · ha<sup>-1</sup> was introduced along with the dose of 24 tons of sewage sludge fresh matter. Grain and straw yield from the control amounted to, respectively, 4.2 and 3.1 t · ha<sup>-1</sup>, whereas grain and straw yield obtained in the treatment fertilized with sewage sludge amounted to, respectively, 4.8 and 3.5 t · ha<sup>-1</sup>. This means that the examined sewage sludge increased the grain and straw yield by, respectively, 14.2 % and 12.9 % in relation to the control treatment. Gondek's research (2012) also confirms the yield-forming effect of municipal sewage sludge.

### *Content of macroelements in spring barley*

Chemical composition of cultivated plants is modified by environmental factors as well as by the level of mineral and organic fertilization. Differences in concentration of nutrients also apply to individual plant organs (Jasiewicz et al., 2006). The content of macroelements in spring barley depended on the treatment and on the indicating part of the plant (Table 3). Application of municipal sewage sludge to soil caused an increase in content of macroelements in spring barley yield. Differences in the content of nutrients in individual organs of barley were also found. In this research, higher content of P and Mg was observed in grains, whereas higher content of K, Na and Ca was found in straw of the cultivated spring barley (Table 3). Numerous studies, including studies by Witkiewicz and Antonkiewicz (2009), confirm that cereal grains accumulate more P and Mg than straw.

Table 3. Macroelements content in spring barley

Treatment	Plant part	Na	K	Mg	Ca	P
		g · kg <sup>-1</sup> d.m.				
Control (I)	Grain	1.3	5.6	1.5	0.9	4.2
After sludge application (II)		1.4	5.7	1.7	1.1	4.8
LSD*		Ns**	Ns	Ns	0.05	Ns
Control (I)	Straw	1.5	16.5	1.2	5.9	1.1
After sludge application (II)		1.7	17.1	1.4	6.2	1.4
LSD*		Ns**	Ns	Ns	0.9	Ns

\*LSD - Least Significant Differences; \*\*Ns - non significant

Spring barley cultivated on municipal sewage sludge can be used for consumption or fodder purposes. In Poland, 90 % of spring barley is used for fodder. It is assumed that good quality fodder should contain approximately 3.0 g P, 17-20 g K, 7.0 g Ca, 3.0 g Mg, and 1.5-2.5 g Na · kg<sup>-1</sup> DM (Czuba, 1996; Korzeniowska and Stanisławska-Głubiak, 2006). When assessing the fodder value of spring barley, content of P in grains was found to be sufficient, whereas content of Ca, K, Mg and Na was below the admissible value. The optimum content of K was determined in straw of spring barley cultivated on municipal sewage sludge. The content of this macroelement in barley straw was, however, determined by mineral fertilization, and not by sewage sludge fertilization. Municipal sewage sludge significantly increased calcium content in the straw of barley. Content of Ca in this indicating part of the plant was within optimum value. Research by Casado-vela et al. (2006) confirms that sewage sludge is a valuable source of nutrients for cultivated plants.

#### *Uptake of macroelements by spring barley*

The uptake of macroelements (U) was calculated as the product of dry matter yield (Y) and the element content (C), according to the formula:  $U = Y \cdot C$ . The uptake of macroelements by spring barley depended on the treatment, amount of yield, and on the indicating part of the plant (Table 4).

Table 4. Uptake of macroelements by spring barley

Treatment	Plant part	Na	K	Mg	Ca	P
		kg · ha <sup>-1</sup>				
Control (I)	Grain	5.46	23.5	6.30	3.8	17.6
After sludge application (II)		6.72	27.4	8.60	5.3	23.0
LSD*		Ns**	1,15	0,59	0,62	1,12
Control (I)	Straw	4.65	51.1	3.72	18.3	3.4
After sludge application (II)		5.95	59.8	4.90	21.7	4.9
LSD*		Ns**	3.45	0.95	2.15	2.85

\*LSD - Least Significant Differences; \*\*Ns - non significant

The municipal sewage sludge that was used in the research considerably increased the uptake of macroelements by spring barley as compared with the control treatment, i.e. the treatment that had not been fertilized with this waste. Grains took up more P, Mg and Na, whereas the straw of spring barley took up more K and Ca. The research also indicates that the barley took up K in the highest amounts (59.8 kg · ha<sup>-1</sup>), followed by P (23.0 kg · ha<sup>-1</sup>), Ca (21.7 kg · ha<sup>-1</sup>), Mg (8.16 kg · ha<sup>-1</sup>), and Na in the lowest amounts (6.72 kg · ha<sup>-1</sup>). Increased uptake of macroelements by barley was not correlated with their content in the soil. Lack of this correlation resulted mainly from the increased biomass yield of spring barley due to fertilization with municipal sewage sludge. Other studies have also shown that municipal sewage sludge increases the uptake of macroelements by plants considerably (Singh and Agrawal, 2008).

#### *Utilization of macroelements by spring barley*

The presented phytoremediation of macroelements is the percentage uptake of elements by barley in relation to the amounts introduced into the soil along with the sewage sludge. Utilization of macroelements by spring barley depended on the quantities of elements introduced along with the dose of sewage sludge. More than 19.5 kg P, 13.5 kg K, 25.7 kg Mg, 526.6 kg Ca, 5.9 kg Na · ha<sup>-1</sup> was introduced to the soil along with the dose of 24 tons of municipal sewage sludge fresh matter. The data analysis indicates that more P, K and Na was taken up with the yield of spring barley biomass as compared with quantities of these macroelements introduced with the sewage sludge dose. A reverse relationship was observed in the case of Mg and Ca. These elements, introduced with the sewage sludge dose, satisfied the nutrient needs of the test plant. Research by Kołodziej et al., (2015) confirms that municipal sewage sludge can be used in crop cultivation, for fertilizing purposes.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The research was financed by the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Poland.

## REFERENCES

- Ahmed H.Kh., Fawy H.A., Abdel-Hady E.S. 2010. Study of sewage sludge use in agriculture and its effect on plant and soil. *Agric. Biol. J. N. Am.*, 1, 5: 1044-1049. DOI: 10.5251/abjna2010.1.5.1044.1049
- Aşık B.B., Katkat A.V. 2010. Evaluation of wastewater sludge for possible agricultural use. *Environmental Engineering and Management Journal*, 10, 6: 819-826.
- Bień J., Neczaj E., Worwąg M., Grosser A., Nowak D., Milczarek M., Janik M. 2011. Directions management of sludge in Poland after 2013. *Engineering and Protection of Environment*, 14, 4: 375-384.
- Bauman-Kaszubska H., Sikorski M. 2008. The possibilities of agricultural and natural use of sewage sludge on the example of chosen objects. *Advances of Agricultural Sciences Problem Issues*, 526: 303-310. (In polish).
- Casado-Vela J., Sellés S., Navarro J., Bustamante M.A., Mataix J., Guerrero C., Gomez I. 2006. Evaluation of composted sewage sludge as nutritional source for horticultural soils. *Waste Management*, 26: 946–952. DOI: 10.1016/j.wasman.2005.07.016
- Czuba R. (ed.). 1996. Mineral nutrition of cultivated plants. Publisher Zakłady Chemiczne „POLICE” S.A., pp 413. (In Polish)
- Environment. 2015. Statistical Information and Elaborations. Warsaw, Publisher GUS, pp 565. (In Polish)
- Gondek K. 2012. Effect of fertilization with farmyard manure, municipal sewage sludge and compost from biodegradable waste on yield and mineral composition of spring wheat grain. *Journal of Elementology*, 2/2012: 231-245. DOI: 10.5601/jelem.2012.17.2.06
- Grzywnowicz I., Strutyński J. 1999. Changes in some chemical properties of the soil after sludge application for fertilization purposes. *Advances of Agricultural Sciences Problem Issues.*, 467: 299-306. (In Polish).
- Grzywnowicz I. 2003. Changes of various nitrogen form concentrations in soil after the application of sewage sludge for fertilisation purposes. *Ecological Chemistry and Engineering*, 10, 9: 881-886.
- Jasiewicz Cz., Antonkiewicz J., Baran A. 2006. Influence of organic fertilizers on heavy metal content in tall oat grass. *Ecological Chemistry and Engineering*, 13, 9: 915-923.
- Jones J.B., Case V.W. 1990. Soil testing and plant analysis. 3rd ed. Soil Science Society of America SSSA, Chapter 15.
- Kołodziej B., Antonkiewicz J., Stachyra M., Bielińska E.J., Wiśniewski J., Luchowska K., Kwiatkowski C. 2015. Use of sewage sludge in bioenergy production – A case study on the effects on sorghum biomass production. *Europ. J. Agronomy*, 69: 63-74. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.eja.2015.06.004>
- Korzeniowska J., Stanisławska-Głubiak E. 2006. The response of oat to different meth-

- ods of PKMg application at conventional and no-tillage systems. *Bulletin of Plant Breeding and Acclimatization Institute*, 239: 7-17.
- Ostrowska A., Gawliński S., Szczubiałka Z. 1991. *Methods of analysis and assessment of soil and plant properties. A Catalogue*. Publisher: Institute of Environmental Protection – National Research Institute, Warsaw, pp. 334.
- Polish Soil Classification. 2011. *Soil Science Annual*, 62, 3: 1-193. <http://www.ptg.sggw.pl>
- Regulation. 2015. Regulation of the Minister of the Natural Environment on municipal sewage sludge dated 6 February 2015. *Journal of Laws of Poland*, Item 257. <http://isap.sejm.gov.pl/DetailsServlet?id=WDU20150000257>
- Singh RP, Agrawal M. 2008. Potential benefits and risks of land application of sewage sludge. *Waste Management*, 28: 347-358. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2006.12.010>
- Waste Act. 2012. Waste Act dated 14 December 2012. *Journal of Laws of Poland*. No O, Item 21. <http://isap.sejm.gov.pl/DetailsServlet?id=WDU20130000021>
- Waste Catalogue. 2014. Regulation of the Minister of the Natural Environment on catalogue of wastes dated 9 December 2014. *Journal of Laws of Poland*, Item 1923. <http://isap.sejm.gov.pl/DetailsServlet?id=WDU20140001923>
- Witkowicz R., Antonkiewicz J. 2009. Influence of selected agronomic measures on the content of some mineral elements in grain of naked oat (*Avena sativa* L.). *Acta Sci. Pol., Agricultura* 8(4): 63-73. <http://www.acta.media.pl/pl/full/1/2009/00001020090008000040006300073.pdf>

## TELEPÜLÉSI SZENNYVÍZISZAP HATÁSA A TALAJ FIZIOKÉMIAI TULAJDONSÁGAIRA ÉS A TAVASZI ÁRPA MAGJÁNAK ÉS SZALMÁJÁNAK KÉMIAI ÖSSZETÉTELÉRE

**Jacek Antonkiewicz, Florian Gambuś**

*Department of Agricultural and Environmental Chemistry,  
University of Agriculture in Krakow, A. Mickiewicz 21, 31-120 Krakow, Poland  
E-mail: rranon@kcyf-kr.ed.pl and rrgambus@cyf-kr.edu.pl*

Lengyelországban a laza szerkezetű talajok és azok fizikai-kémiai sajátosságai javításának szükségessége, valamint a csökkenő állatállomány miatt egyre korlátozottabban rendelkezésre álló szerves trágya egyaránt a szennyvíziszapok mezőgazdasági hasznosítása mellett szóló érvek. A szennyvíziszap a szerves trágyához hasonló mennyiségben tartalmazza a növények számára nélkülözhetetlen szerves és szervetlen tápanyagokat. A mezőgazdasági tápanyag-utánpótlás iránti fokozódó igény, tekintettel a környezetvédelmi szempontokra is, egyre inkább igényli a szerves hulladékok trágyaszerként történő felhasználását. Kísérleteinkben a kommunális szennyvíziszapot agyagos talajon termesztett tavaszi árpa kultúrában alkalmaztuk. A talaj tápelem-ellátottsága alacsony szintű volt, a nehézfém-koncentráció nem haladta meg az elfogadható szintet. A szennyvíziszap 5,34 t (sz.a.) ha<sup>-1</sup> dózisban kijuttatva (amely megfelel 24 t nedves tömegnek) kedvező változásokat idézett elő a talaj fizikai-kémiai sajátosságaiban. A talaj szervesszén-tartalmának, összes nitrogéntartalmának, valamint a növények számára felvehető makroelemek mennyiségének növekedését figyeltük meg. A kommunális szennyvíziszappal kezelt tavaszi árpa kémiai analízise a makroelemek megnövekedett szintjét mutatta, amely a javította annak takarmányértékét. A vizsgálatok kimutatták, hogy a növények kommunális szennyvíziszappal történő kezelése fokozta a makroelemek felvételét.

# METHODS FOR THE DETECTION OF ANTIMICROBIAL RESISTANCE IN WASTEWATER

Monika Harnisz, Ewa Korzeniewska, Sebastian Niestępski, Adriana Osińska

*Department of Environmental Microbiology,  
University of Warmia and Mazury in Olsztyn,  
Prawocheńskiego 1 Street, 10-719 Olsztyn, Poland  
E-mail: monika.harnisz@uwm.edu.pl*

## SUMMARY

Due to the widespread application of antibiotics, an increase of resistant bacteria number in environment has been observed. These bacteria may be released directly into wastewater systems from hospitalised and non-hospitalised patients medicated with antibiotics. Wastewater treatment plants, in particular activated sludge chambers and biological filters, are hot spots for recombination, exchange and spread antibiotic resistance. Antibiotic resistance can be tested by culture-dependent and culture-independent methods. To culture methods include disk diffusion, broth and agar dilution methods. Polymerase chain reaction (PCR), quantitative polymerase chain reaction (qPCR) and metagenomics can be classified as culture-independent approaches. Both, culture-based or molecular-based, methods exhibiting specific advantages and drawbacks. Culture-based techniques are well standardized and costless but their use has a limitation only to culturable-bacteria. Culture-independent methods have high specificity, allow studying the whole bacterial community but are expensive and non-standardized. Both, culture-based and molecular-based, approaches are widely used to assess antimicrobial resistance in wastewater. The most progressive method appears to be sequenced-based metagenomics.

## INTRODUCTION

Nowadays, the occurrence of antibiotics in the environment is of a great concern due to the large amounts of these compounds that are used in both human and veterinary medicine, and due to their status as the pollutants responsible for bacterial resistance. They can be present in different environmental compartments as parent drugs or as transformed compounds, resulting in mixtures with higher ecotoxicities in comparison to those of the individual compounds.

The main concern for the release of antibiotics into the environment is related to the development of antibiotic resistance genes (ARGs) and antibiotic resistant bacteria (ARB), which reduce the therapeutic potential against human and animal pathogens. A number of reservoir and habitats may be sites for emergence and maintenance of resistant microorganisms. These include hospitals, wastewater treatment plants, farms, aquaculture and habitats to which feces and urine from humans and animals are excreted.

Antibiotic resistance is determined by genes located on the bacterial chromosome or mobile elements, such as plasmids, transposons and integrons (Marti *et al.*, 2013;



Mokracka *et al.*, 2012). Wastewater treatment plants, in particular activated sludge chambers and biological filters, are hot spots for gene transfer (Korzeniewska *et al.* 2013; Szczepanowski *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2009) due to the availability of nutrients, supportive temperature, high density of microbial communities, presence of donors and recipients, as well as factors that contribute to selective pressure (Seveno *et al.* 2002).

The occurrence and fate of antibiotic resistance can be tested by two methods: a standard method that involves cultivation of resistant bacteria and identification of ARGs in isolates, and a culture-independent method where ARGs are directly quantified from environmental samples. Both culture-based and molecular-based methods exhibiting specific advantages and drawbacks.

### **Culture-dependent methods**

The following three methods have been shown to consistently provide reproducible and repeatable results: I) disk diffusion, II) broth dilution, III) agar dilution.

Disk diffusion refers to the diffusion of an antimicrobial agent of specified concentration from disk into the solid culture medium that has been seeded with the selected inoculum isolated in a pure culture. Disk diffusion is based on the determination of an inhibition zone proportional to the bacterial susceptibility to the antimicrobial present in the disk. This method is costless and can be used as a screening test against large numbers of isolates (OIE, 2012).

The aim of broth and agar dilution methods is to determine the lowest concentration of the assayed antimicrobial agent (minimal inhibitory concentration, MIC) that, under defined test conditions, inhibits the visible growth of the bacterium being investigated. MIC values are used to determine susceptibilities of bacteria to drugs and also to evaluate the activity of new antimicrobial agents (Wiegand *et al.*, 2008).

All of three methods are widely used as a tool to assess antimicrobial resistance in wastewater but numerous modifications have been introduced in order to achieve reliable and accurate methods with a feasible application to wastewaters (Harnisz, 2013, Huang *et al.*, 2012, Moore *et al.*, 2010). The determination of prevalence values and resistance patterns is more frequently based on culture-dependent methods than culture-independent approaches (Czekalski *et al.*, 2012, LaPara *et al.*, 2011, Szczepanowski *et al.*, 2009). A number of standards and guidelines are currently available for culture-dependent methods testing antimicrobial susceptibility e.g. EUCAST, CLSI, JSC, Japan, Andrews, 2001, Andrews, 2009). In general, culture-based methods are highly laborious and time consuming, therefore many easier alternatives were introduced, more adequate when routine monitoring analyses are to be implemented. Harnisz (2013) and Harnisz *et al.* (2015) supplemented culture media with antibiotics at concentrations similar to or above those reported as inhibitory for the target bacteria. In this case, the percentage of resistance was estimated as a share resistant bacteria (numbers of colony forming units on media with antibiotic) in total HPC (numbers of heterotrophic plate counts) in wastewater on media without antibiotic. Moore *et al.* (2010) employed the direct antimicrobial susceptibility testing assay which allows for the determination of total levels of antibiotic resistance from a mixed population of organisms, thereby detecting the most resist phenotypes present. Korzeniewska & Harnisz (2013) used double-disk synergy

tests (DDST) to detect extended-spectrum beta lactamase mechanisms of the bacterial resistance. A combination of cefotaxime (CTX 30 µg), ceftazidime (CAZ 30 µg), cefpodoxime (CPD 10 µg) next to the antibiotics with clavulanic acid (CTX 30 µg + 10 µg, CAZ 30 µg + 10 µg and CPD 10 µg+1 µg) were used. ESBL production was considered as positive, when  $\geq 5$ mm increase in zone diameter around disc with antibiotic plus clavulanic acid compared to disc with antibiotic (without clavulanic acid).

### Culture-independent methods

Culture-dependent methods testing of antimicrobial resistance takes few days for fast-growing bacteria, such as *Escherichia coli*, but few weeks for slow growing bacteria such as *Mycobacterium tuberculosis*. Moreover, the majority of microorganisms cannot grow outside their host environment. Molecular techniques are able to determine the presence of resistance genes within hours. Rizzo et al. (2013) stated that conventional microbiology and molecular biology methods can be complementary for presence/absence analyses of pathogens and their genetic targets of antibiotic resistances (Figure 1).

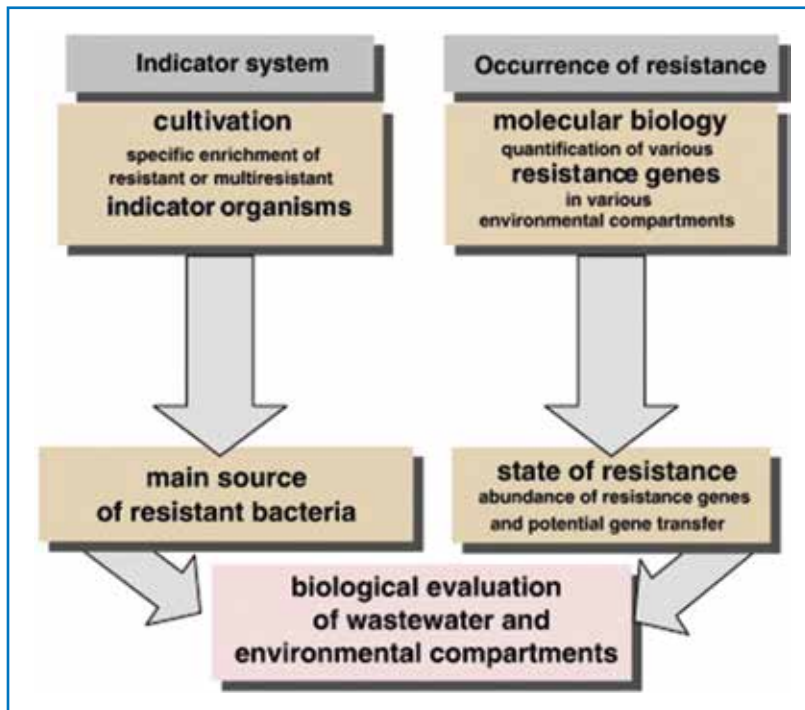


Figure 1. Microbiological evaluation of resistance situations in wastewaters and environment (Rizzo et al., 2013)

The culture-independent methods include I) polymerase chain reaction (PCR), II) quantitative polymerase chain reaction (qPCR), III) metagenomics.

PCR is one of the most commonly used molecular techniques for detecting certain DNA sequences of interest. This involves several cycles of denaturation of DNA sam-

ple, annealing of specific primers to target sequence and the extension of this of this sequence with polymerase. This steps lead to duplicate DNA sequence which can be visibly detectable by electrophoresis under UV light. We can say that PCR method is culture independent techniques when we used to PCR DNA isolated from environmental samples e.g. from wastewater. This approach is useful for the detection of antibiotic resistance and pathogen targets even of non-culturable fractions of populations (Harnisz et al. 2015).

qPCR, has been available since the late 1990s (Heid et al., 1996) and is currently regarded as the most precise method for detecting and quantifying nucleic acids. Contrary to conventional PCR-based methods, this method not only detects the presence of target sequences but also quantifies their absolute numbers. In wastewater studies, qPCR was first applied to the detection of bacterial pathogens (Lee et al, 1998). More recently, its application has been extensively studied to assess antimicrobial resistance in wastewater (Colomer-Lluch et al., 2014, Czekalski et al., 2012., Harnisz et al., 2015, Marti et al, 2013, Munir et al., 2011). As an example, the methicillin resistance gene *mecA* of staphylococci, the  $\beta$ -lactam resistance gene *ampC* of *Enterobacteriaceae* and the vancomycin resistance gene *vanA* of enterococci have been chosen as targets to quantify their abundances in defined amounts of DNA extracts of different wastewater matrices (Volkman et al., 2004). In case of wastewater, the process of nucleic acid extraction and its quality are very crucial for the subsequent PCR gene detection (Volkman et al., 2007). Wastewater samples with a variety of undefined natural and anthropogenic substances appear to be difficult matrices for a microbiological analysis at the nucleic acid level. Despite of the specific extraction and purification techniques, inhibitors like humic substances, organic salts or detergents disturb the detection of specific bacterial species and functional genes (Volkman et al., 2007). Furthermore, even small numbers of specific DNA targets have to be detected in highly concentrated total DNA with unknown quantities of similar and dissimilar sequences. Apart from the exigency of an effective extraction method that reduces interfering impurities, further interactions of the sample matrix DNA with the PCR have to be considered when qPCR is applied to wastewater samples (Volkman et al., 2007).

Metagenomics is one of the more modern approaches that overcome the limitations of methods based on culturing or amplification (Schmider & Edwards, 2012). Sequence-based metagenomics involves sequencing and analysis of DNA from environmental samples. Sequence-based metagenomics studies can be used to assemble genomes, identify genes, find complete metabolic pathways, and compare organisms of different communities. Genome assembly requires lots of computer power but it can lead to a better understanding of how certain genes help organisms survive in a particular environment. The application of metagenomics approaches would be very helpful for a deeper understanding of vertical and horizontal gene transfer events in wastewater systems for a verified evaluation of antibiotic resistance situations.

Using metagenomics, several novel antibiotic resistance genes have been identified, including resistance to  $\beta$ -lactams, tetracycline, aminoglycosides and bleomycin (Schmider & Edwards, 2012). Li et al. (2015) demonstrated, used metagenomics as a tool, that the plasmids in WWTPs could be important reservoirs for resistance genes, and may play a significant role in the horizontal transfer of these genes.

Table 1. Comparison of culture-dependent and culture-independent methods used to assessing of antibiotic resistance (Rizzo et. al, 2013)

Non standardized molecular-dependent methods	Culture-dependent methods
<i>Advantages</i>	
High specificity and sensitivity	Direct proof of living and progeny capacities
Detection independent from physiological status of the bacteria	Comparable results over longer time scales and among different laboratories
Direct taxonomical affiliation coupled with functional genes and/or virulence factors	Easy to perform, robust, and reliable
Direct quantification of DNA targets (like ARB and ARG) in whole communities	Low costs
Diagnostic without any enrichment feasible	
Detection almost independent from other microflora	
<i>Disadvantages</i>	
Free DNA and DNA from dead microorganisms are detected in parallel	Physiological factors influence the quantification and detection
Low or no information about the microbial progeny	“Viable but not culturable bacteria” (VBNC) and injured bacteria are not detected
Cross reactions with uncharacterized microflora possible	Total microflora can influence results (overgrowth)
Inhibitors might influence the detection (internal controls and purification of DNA extracts are needed)	Laborious and time consuming
High costs and know how required (e.g. thermocycler, enzymes)	Isolation of bacteria from complex habitats are problematic
Up to now no standardized protocols	Detection of virulence factors is missing
Restricted to small sample volumes, otherwise time consuming sample preparations are needed	Cultivation and detection of some microorganisms is time consuming (e.g. mycobacteria, protozoa)

## CONCLUSIONS

In summary, molecular methods help to get rid of the biases related to the non-cultivability some ARBs or non-expression of ARGs in some bacterial hosts. Still, molecular methods do not allow for the identification of antibiotic resistant bacteria as culture-based approaches do, and their use should be circumscribed to the identification of possible environmental hotspots of antibiotic resistance genes. Furthermore molecular techniques do not allow distinguishing living and dead organisms. Finally, the advantages and disadvantages of culture-dependent and culture-independent methods are summarized in Table 1.

## REFERENCES

- Andrews J.M., 2001. Determination of minimum inhibitory concentrations. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 48: 1–16.
- Andrews J.M., 2009. BSAC standardized disc susceptibility testing method (version 8) *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 64: 454–489.
- CLSI, Clinical and Laboratory Standards Institute, <http://www.clsi.org/> (access 02.12.2015)
- Colomer-Lluch M., Jofre J., Munies M., 2014. Quinolone resistance genes (*qnrA* and *qnrS*) in bacteriophage particles from wastewater samples and the effect of inducing agents on packaged antibiotic resistance genes. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 1-10.
- Czekalski N., Berthold T., Caucci S., Egli A., Bürgmann H., 2012. Increased levels of multiresistant bacteria and resistance genes after wastewater treatment and their dissemination into Lake Geneva, Switzerland. *Frontiers in Microbiology* 3:1-18.
- EUCAST, European Committee on Antimicrobial Susceptibility Testing <http://www.eucast.org/> (access 02.12.2015)
- Harnisz M., Korzeniewska E., Golaś I., 2015. The impact of a freshwater fish farm on the community of tetracycline-resistant bacteria and the structure of tetracycline resistance genes in river water. *Chemosphere* 128: 134-141.
- Harnisz M., 2013. Total Resistance of Native Bacteria As an Indicator of Changes in the Water Environment. *Environmental Pollution* 174: 85–92
- Heid C.A., Stevens J., Livak K.J., Williams P.M., 1996. Real time quantitative PCR. *Genome Research* 6: 986–994
- Huang, J.-J., Hu, H.-Y., Lu, S.-Q., Li, Y., Tang, F., Lu, Y., Wei, B., 2012. Monitoring and evaluation of antibiotic-resistant bacteria at a municipal wastewater treatment plant in China. *Environment International* 42, 31-36.
- JSC, Japan, Japanese Society for Chemotherapy, <http://www.chemotherapy.or.jp/> (access 02.12.2015)
- Korzeniewska E. Korzeniewska A., Harnisz M., 2013. Antibiotic resistant *Escherichia coli* in hospital and municipal sewage and their emission to the environment. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 91: 96-102
- Korzeniewska E, Harnisz M. 2013. Extended-spectrum beta-lactamase (ESBL)-positive Enterobacteriaceae in municipal sewage and their emission to the environment. *Journal of Environmental Management* 2013; 128: 904-911.
- LaPara, T.M., Burch, T.R., McNamara, P.J., Tan, D.T., Yan, M., Eichmiller, J.J., 2011. Tertiary-Treated Municipal Wastewater is a Significant Point Source of Antibiotic Resistance Genes into Duluth-Superior Harbor. *Environmental Science & Technology* 45, 9543-9549.
- Lee D.-Y., Lauder H., Cruwys H., Falletta P., Beaudette L.A., 1998. Development and application of an oligonucleotide microarray and real-time quantitative PCR for detection of wastewater bacterial pathogens. *Science of The Total Environment* 398: 203-211.
- Li A.-D., Li L.-G., Zhang T., 2015. Exploring antibiotic resistance genes and metal resistance genes in plasmid metagenomes from wastewater treatment plants. *Frontiers in Microbiology* 6: 1025.

- Marti E, Jofre J, Balcazar LJ, 2013. Prevalence of Antibiotic Resistance Genes and Bacterial Community Composition in a River Influenced by a Wastewater Treatment Plant. *Plos One* 8.
- Mokracka J., Koczura R., Kaznowski A., 2012. Multiresistant Enterobacteriaceae with class 1 and class 2 integrons in a municipal wastewater treatment plant. *Water Research* 46:3353–63.
- Moore, J.E., Rao, J.R., Moore, P.J.A., Millar, B.C., Goldsmith, C.E., Loughrey, A., Rooney, P.J., 2010. Determination of total antibiotic resistance in waterborne bacteria in rivers and streams in Northern Ireland: Can antibiotic-resistant bacteria be an indicator of ecological change? *Aquatic Ecology* 44, 349-358.
- Munir, M., Wong, K., Xagorarakis, I., 2011. Release of antibiotic resistant bacteria and genes in the effluent and biosolids of five wastewater utilities in Michigan. *Water Research* 45, 681-693.
- OIE Terrestrial Manual. 2012. Reference Laboratory for Antimicrobial resistance., [http://www.oie.int/fileadmin/Home/fr/Our\\_scientific\\_expertise/docs/pdf/GUIDE\\_2.1\\_ANTIMICROBIAL.pdf](http://www.oie.int/fileadmin/Home/fr/Our_scientific_expertise/docs/pdf/GUIDE_2.1_ANTIMICROBIAL.pdf) (access 02.12.2015)
- Rizzo L., Manaia C., Merlin C., Schwartz T., Dagot C., Ploy M.C., Michael I., Fatta-Kassinos D., 2013. Urban wastewater treatment plants as hotspots for antibiotic resistant bacteria and genes spread into the environment: a review. *Science of the Total Environment*. 447:345-360.
- Schmieder R., Edwards R., 2012. Insights into antibiotic resistance through metagenomic approaches. *Future Microbiology* 7:73-89.
- Seveno, N.A., Kallifidas, D., Smalla, K., van Elsas, J.D., Collard, J.M., Karagouni, A.D., Wellington, E.M.H., 2002. Occurrence and reservoirs of antibiotic resistance genes in the environment. *Reviews in Medical Microbiology* 13, 1-13.
- Szczepanowski, R., Linke, B., Krahn, I., Gartemann, K.-H., Guetzkow, T., Eichler, W., Puehler, A., Schlueter, A., 2009. Detection of 140 clinically relevant antibiotic-resistance genes in the plasmid metagenome of wastewater treatment plant bacteria showing reduced susceptibility to selected antibiotics. *Microbiology-Sgm* 155, 2306-2319.
- Volkman H., Schwartz T., Bischoff P., Kirchen S., Obst U., 2004. Detection of clinically relevant antibiotic-resistance genes in municipal wastewater using real-time PCR (TaqMan). *Journal of Microbiological Methods*, 56:277–286.
- Volkman H., Schwartz T., Kirchen S., Carmen S.C., Silke K., Obst U. 2007. Evaluation of inhibition and cross-reaction effects on real-time PCR applied to the total DNA of wastewater samples for the quantification of bacterial antibiotic resistance genes and taxon-specific targets. *Molecular Cell Probes*, 21: 125–133.
- Wiegand I., Hilpert K., Hancock R.E.W., 2008. Agar and broth dilution methods to determine the minimal inhibitory concentration (MIC) of antimicrobial substances. *Nature Protocols* 3: 163 – 175.
- Zhang, Y., Marrs, C.F., Simon, C., Xi, C., 2009. Wastewater treatment contributes to selective increase of antibiotic resistance among *Acinetobacter* spp. *Science of the Total Environment* 407, 3702-3706.

## ANTIMIKROBIÁLIS REZISZTENCIA DETEKTÁLÁSÁRA ALKALMAS MÓDSZEREK A SZENNYVÍZBEN

**Monika Harnisz, Ewa Korzeniewska, Sebastian Niestępski, Adriana Osińska**

*Department of Environmental Microbiology,  
University of Warmia and Mazury in Olsztyn,  
Prawocheńskiego 1 Street, 10-719 Olsztyn, Poland  
E-mail: monika.harnisz@uwm.edu.pl*

Az antibiotikumok széleskörű alkalmazásának eredményeként a rezisztens baktériumok számának emelkedése figyelhető meg a környezetben. Ezek a baktériumok közvetlenül kerülhetnek a szennyvízbe a kórházi vagy ambuláns ellátásban részesülő, antibiotikumokkal kezelt betegek szervezetéből. A szennyvíztisztító művekben az eleveniszapos medence, illetve a biofilterek jelentik azokat a pontokat, ahol az antibiotikum-rezisztencia faktorai kicserélődhetnek, illetve elterjedhetnek. Az antibiotikum-rezisztencia tesztelése történhet kultúra-függő és kultúra-független módszerekkel. A baktérium kultúrákat felhasználó módszerek között említhetők a lemez-diffúziós, valamint a tápleves és agar-hígításos eljárások. A polimeráz láncreakció (PCR), a kvantitatív polimeráz láncreakció (qPCR) és a metagenomika sorolható a kultúra-független eljárások közé. Mind a kultúra, mind a molekuláris bázisú módszereknek ismertek a specifikus előnyei és a hátrányai egyaránt. A kultúra-függő technikák jól standardizáltak és olcsók, alkalmazásuk azonban csak a tenyészthető baktériumokra korlátozódik. A kultúra-független módszerek nagy specifitásúak, lehetőséget adnak a teljes közösség vizsgálatára, ugyanakkor költségesek és nem standardizáltak. A kultúra-függő és molekuláris alapú eljárásokat egyaránt széleskörűen alkalmazzák a szennyvizek mikroorganizmusai antibiotikum-rezisztenciájának felmérésére. A legprogresszívebb módszer a szekvenáláson alapuló metagenomikai eljárás.



# CHANGES IN SOIL PROPERTIES AS A RESULT OF SEWAGE SLUDGE APPLICATION

Barbara Wiśniowska-Kielian, Krzysztof Żmuda

*University of Agriculture in Krakow, Department of Agricultural and Environmental Chemistry, 31-120 Krakow, Mickiewicza Ave. 21, Republic of Poland  
E-mail: rarkielia@cyf-kr.edu.pl*

## SUMMARY

In a field experiment the changes of soil properties after two years of study were assessed. Experiment was established in 2013 as randomized block design, on plots with an area of 6 m<sup>2</sup>, with 4 replications. Experiment includes 8 objects: CT – Control without fertilization, FYM – farm yard manure, WL – waste lime, BA – biomass ash, MSS – municipal sewage sludge, WL+MSS – waste lime and municipal sewage sludge mixture, BA+MSS – mixture of biomass ash and municipal sewage sludge, WL+BA+MSS – mixture of waste lime, biomass ash and municipal sewage sludge. The plots were sown with a mixture of *Poaceae* and *Fabaceae* plants. Samples were taken in 2013 and 2014 after the harvest of last cut of mixture. Application of FYM and waste materials (waste lime, ash, municipal sewage sludge and their mixtures) affects the studied soil properties. As a result of FYM and waste lime application increased total C content in both years of experiment, and other waste only in 2014. Smaller effects were observed in case of total N content in the 2<sup>nd</sup> year, mainly after FYM application in relation to the control soil. C:N ratio in soil of all variants was close to optimal (10:1) and changed in small extent. Use of alkaline waste which meets the environmental requirements for soil improving may limit natural resources depletion.

## INTRODUCTION

Natural management of waste materials is preferred ways to use of ingredients which their contain. Special attention was paid to the content of the most important biogens carbon, nitrogen and phosphorus. More of these by-products may be useful as substances for the soil de-acidification, because most of soils in Poland are excessively acidic (Hołubowicz-Kliza, 2006). Consumption of calcium fertilizers is insufficient and declined from 90 kg CaO·ha<sup>-1</sup> AL in 2000 to about 40 kg CaO·ha<sup>-1</sup> in 2013 (Ochrona Środowiska, 2014).

Natural waste management can help us to reduce the utilisation of natural non-renewable resources and enable the implementation of the European Union policy which recommends reduction the waste disposed of and the liquidation of existing landfills which do not meet the standards.

The effect of waste or by-products on the soil can be diversified. They may be a source of organic matter in the soil (e.g. sewage sludge) (Moreno et al., 2003), and nutrients for plants, may affect the amount and quality of plant products (Antonkiewicz &



Wiśniowska-Kielian, 2014). Moreover, they may change the soil properties and affect soil organisms and the enzymatic activity of the soil (Brzezińska, 2002), which may be assessed eco-chemical state of the soil (Bielińska, 2007).

The aim of this study was to assess the effect of waste materials on soil properties: the total contents of organic carbon and nitrogen in the soil, soil pH and electrolytic conductivity of the soil.

## MATERIALS AND METHODS

The field experiment was carried out in Polanka Wielka (Oświęcim powiat, Małopolskie Province, Southern Poland) (Figure 1).



Figure 1. Location of experiment

The experiment was established in 2013 as randomized block design, on plots with an area of 6 m<sup>2</sup> (2 m x 3 m), with 4 replications. Experiment includes 8 objects: CT – Control without fertilization, FYM – farm yard manure, WL – waste lime, BA - biomass ash, MSS – municipal sewage sludge, WL+MSS – waste lime and municipal sewage sludge mixture, BA+MSS – mixture of biomass ash and municipal sewage sludge,

WL+BA+MSS – mixture of waste lime, biomass ash and municipal sewage sludge. The plots were sown with a mixture of *Poaceae* and *Fabaceae* plants which consisted of: fescue grassland (*Festuca trachyphylla* Hack.) Krajina ‘Bornito’ cv. – 10%; tall fescue (*Festuca arundinacea* Schreb.) ‘Fawn’ cv. – 35%; perennial ryegrass (*Lolium perenne* L.) ‘Grasslands Nui’ cv. – 20%; Westerwold ryegrass (*Lolium westerwoldicum* L.) ‘Mowester’ cv. – 10%; Italian ryegrass (*Lolium multiflorum* Lam.) ‘Lotos’ cv. – 15%; timothy (*Phleum pratense* L.) ‘Alma’ cv. – 5%, and trifolium hybridum (*Trifolium hybridum* L.) ‘Aurora’ cv. – 5%. The soil samples for analyses were taken from individual plots in autumn of 2013 and 2014, after harvesting the last cut of mixture.

It was estimated the changes of selected properties of the soil. The values of pH and electrolytic conductivity of the soil was measured in suspension of the soil in 1 mol·dm<sup>-3</sup> KCl solution (1:2.5, w/v). Content of total C and N was determined after combustion in quartz tubes of Vario max Cube Elementar of Analysensysteme GmbH. On the bases of C and N content the C:N ratio was calculated.

Analyses were performed in the laboratory of the Department of Agricultural and Environmental Chemistry, University of Agriculture in Krakow. The results were statistically elaborated using analysis of variance, setting the mean and LSD at significant level  $p \leq 0.05$ .

## RESULTS AND DISCUSSION

The pH value of the soil in 2013 ranged from 5.80 to 6.51 and was the lowest after municipal sewage sludge application and the highest when mixture composed of waste lime and biomass ash was applied. In relation to the control soil after 1<sup>st</sup> year of experiment greater pH values were recorded in the soil of all objects, except those amended with municipal sewage sludge but only ash after biomass burning and mixture composed of waste lime and biomass ash significantly changed soil reaction (Figure 2).

After the 2<sup>nd</sup> year of the study the values of soil pH ranged from 5.74 to 7.09. The lowest pH value was observed as a result of municipal sewage sludge application and the highest, by 1.15 of pH unit compared to the control, when biomass ash was applied. The higher soil pH than in the control object was observed in all treatment, except that with municipal sewage sludge application, but the scale of these changes was different. The FYM and sewage sludge caused slight acidification of soil compared with the previous year, but larger than that observed in control. The addition of other substances resulted in significant increase of pH value, especially application of ash after biomass burning and its mixture with waste lime and municipal sewage sludge.

The electrolytic conductivity of the soil in 2013 ranged from 0.143 to 0.240 mS·cm<sup>-1</sup>. In relation to the control after 1<sup>st</sup> year of investigation, higher values of this parameter were found in the soil of all objects, except that amended with municipal sewage sludge. Significantly higher values of this parameter than in control were stated in the soil of all other objects, especially those when biomass ash and its mixture with waste lime and municipal sewage sludge, as well as after FYM fertilisation (Figure 3).

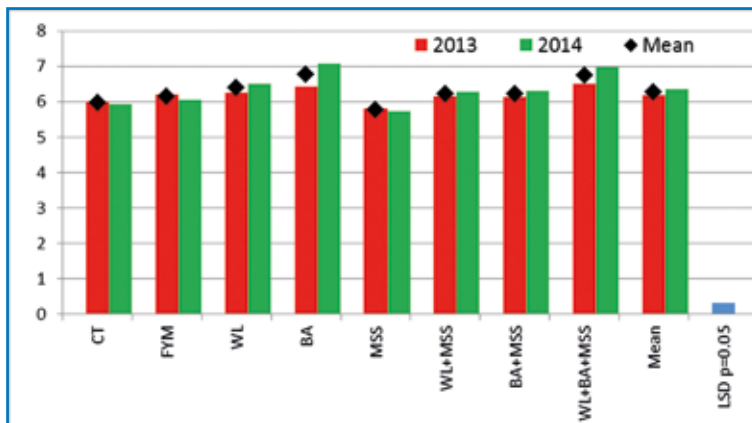


Figure 2. The pH<sub>KCl</sub> value of the soil after harvest of the last cut of mixture

Explanation for Figures 2-6: CT – control; FYM – farm yard manure; WL – waste lime; BA - biomass ash; MSS – municipal sewage sludge; WL+MSS – waste lime and municipal sewage sludge mixture; BA+MSS - biomass ash and municipal sewage sludge mixture; WL+BA+MSS –waste lime, biomass ash and municipal sewage sludge mixture

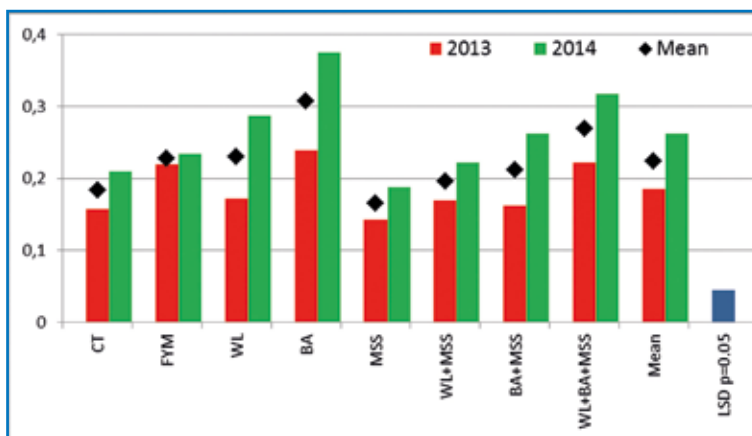


Figure 3. The electrolytic conductivity of the soil (mS·cm<sup>-1</sup>) after harvest of the last cut of mixture. Explanations see in Figure 2.

After the 2<sup>nd</sup> year of the experiment electrolytic conductivity of the soil ranged from 0.188 to 0.375 mS·cm<sup>-1</sup> and in all objects was higher than in 2013, by 0.015 to 0.135 mS·cm<sup>-1</sup>. Similarly as in the first year of the study the lowest value this parameter reached in the soil amended with municipal sewage sludge. In relation to the soil of control object, higher values of electrolytic conductivity were found in soil of all other objects. Significantly higher values of this parameter was stated after waste lime and mixtures contained biomass ash application (both with municipal sewage sludge and with waste lime addition), and was the highest when biomass ash was applied.

Increase in value of electrolytic conductivity is a result of dissolution of the bigger quantity of substances contained in the used amendments to improve the soil. After their application to the soil the reaction takes place by which many substances contained in waste are becoming more mobile e.g. because of reaction with the soil solution, as well as other substances are released as the products of FYM mineralization. The total amount of dissolved compounds (TDS - Total Dissolved Solids) of the individual objects in 2013 can be estimated from *ca* 100 to 160 mg·dm<sup>-3</sup>, and from *ca* 130 to 250 mg·dm<sup>-3</sup> in 2014. For this reason in individual treatment of soil amendment an increase of the total amount of dissolved compounds may range from around 10 to 90 mg·dm<sup>-3</sup>.

After the first year of the experiment in the soil of most objects (after application of FYM, waste lime and both mixtures of biomass ash with municipal sewage sludge and with waste lime) the total C content was higher in relation to the control. A significant effect was confirmed only in case of waste lime. In an opposite way total C content was affected by application of biomass ash, municipal sewage sludge and its mixture with waste lime, which lowered C content in soil, but these changes were not significant (Figure 4).

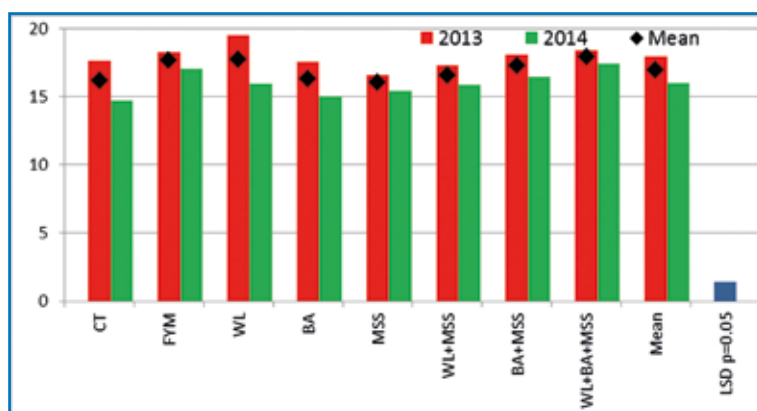


Figure 4. Total C content in the soil (g·kg<sup>-1</sup> DM) after harvest of the last cut of mixture. Explanations see in Figure 2.

In 2014 in the soil of all experimental objects there was a reduction in the total C content in relation to the 1<sup>st</sup> year of the study. The biggest decline was observed after application of waste lime (by about 3.6 g C·kg<sup>-1</sup> DM) and next in control treatment (by about 2.9 g C·kg<sup>-1</sup> DM). After the 2<sup>nd</sup> year of the experiment the soil from other objects contained by 1.01 to 2.50 g C·kg<sup>-1</sup> DM less than after the first year of the investigation. Application of FYM and mixtures of municipal sewage sludge with biomass ash and municipal sewage sludge, waste lime and biomass ash resulted in significantly higher total C content than in control. The soil from last treatment contained the highest total amount of C, by 2.7 g C·kg<sup>-1</sup> DM than in control treatment.

The total N content in the soil of control object after the 1<sup>st</sup> year of the experiment, amounting 1.758 g N·kg<sup>-1</sup> DM, was the highest. The soil from the other objects contained less by around 0.01 to 0.21 g·kg<sup>-1</sup> DM of total nitrogen. Application of the biomass ash declined in the greatest range the total N content in the soil in relation to the control object (Figure 5).

The total N content in soil samples from all objects after the 2<sup>nd</sup> year of the experiment was smaller than in 2013, by around 0.06 to 0.25 g N·kg<sup>-1</sup> DM. Only in object fertilized with FYM the total content of N did not change, and it was the highest recorded N content in 2014. The largest decline in total N content in the soil was confirmed in control object and as a result of waste lime and municipal sewage sludge mixture application. However, changes in total N content in the soil in 2014 compared to the 1<sup>st</sup> year of the study were relatively smaller than in the total C content and were not confirmed statistically.

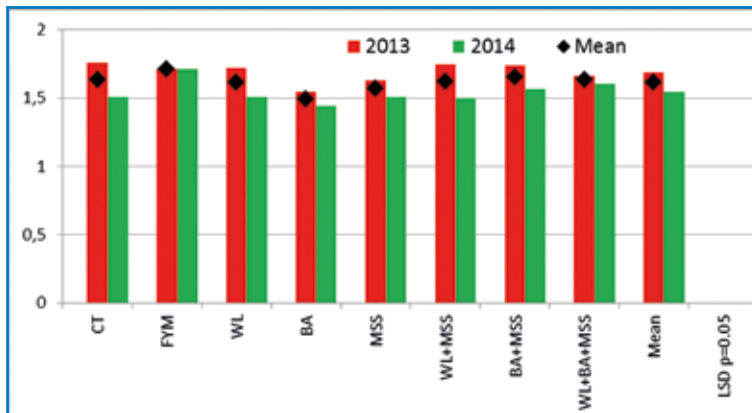


Figure 5. Total N content in the soil (g N·kg<sup>-1</sup> DM) after harvest the last cut of mixture. Explanations see in Figure 2.

The values of C: N ratio in 2013 ranged in relatively narrow limits, from 9.96 to 11.35, and was close to the optimal, amounting 10:1. Except of treatment with mixture of waste lime and municipal sewage sludge application, in the soil of all other objects C:N ratio had bigger value. In the case of FYM, waste lime, biomass ash and its mixture with waste lime and municipal sewage sludge application C:N ratios was significantly wider than in the control soil (Figure 6).

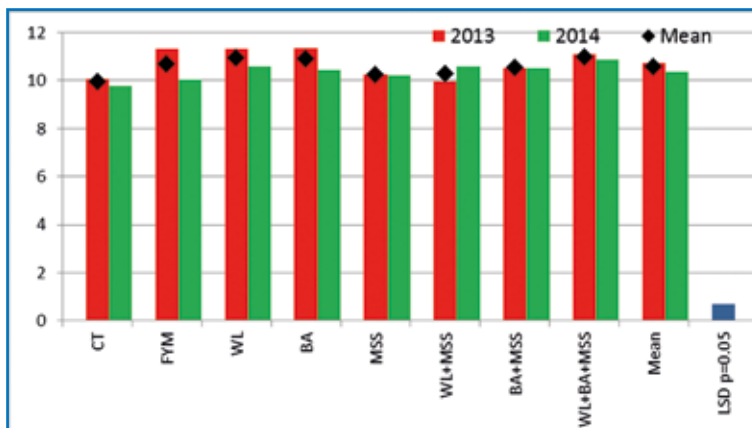


Figure 6. C: N ratio in the soil after harvest of the last cut of mixture. Explanations see in Figure 2.

After the 2<sup>nd</sup> year of the experiment C:N ratio was narrow than in first year of the study and ranged from 9.79 to 10.88. In relation to the 1<sup>st</sup> year of the study, the smallest changes were noted in the soil of objects with the municipal sewage sludge application and its mixture with biomass ash. Only in one objects, in which mixture of municipal sewage sludge and waste lime was applied, the wider C:N ratio was stated. Application of waste lime and its mixtures with municipal sewage sludge and with biomass ash and municipal sewage sludge significantly widened C:N ratios in relation to the control soil.

The effects which one may observe after two years of the experiments are the results of the properties of the substrates introduced to the soil and their transformations during the vegetation season of plants of the *Poaceae* and *Fabaceae* mixture. Most of applied materials contained relatively large amount of carbon compounds, both mineral and organic. This may affect the total C and N content in the soil, as well as widened or narrowed their reciprocal relation. Moreover, content of carbonates in waste material (waste lime, ash after burning of biomass, mixture with both these materials addition) may lead to an increase of the soil pH value. As a result of reaction and transformation in the soil of various substances (increase in solubility and mobility of carbonates, phosphates, sulphates etc.) may affect electrolytic conductivity of soil solution which may also in consequence influence plant growth and the activity of soil enzymes. Increased C content in relation to control soil was observed in both years of experiment after application of FYM, waste lime and also mixtures with these substance participation. Other waste may cause a similar result only in the 2<sup>nd</sup> year of investigation, especially sparingly soluble or contained in mixture. Visible increase in total N content was observed in both years of the study only after FYM fertilisation and in smaller extent in the 2<sup>nd</sup> one after mixture of municipal sewage sludge with biomass ash and waste lime *versus* the control soil.

Optimal C:N ratio in fertile soil is around 10:1 (Joźwiak et al. 2009). In both years of investigations this relation was close to this value and changed in relatively small extent under the influence of materials introduced to the soil, and it was still close to the optimal value.

All used de-acidifying materials (lime, ash as well as their mixtures with municipal sewage sludge) caused an improvement of soil reaction, which was stated emerge more clearly in the 2<sup>nd</sup> year as a result of slow solubility of carbonates contained in materials used for soil neutralization.

Waste limes and ashes may affect both positively and negatively the soil properties. Ashes may contain a fast-acting compounds and can negatively affect soil properties (Horpibulsuk et al., 2013). On the other hand post-cellulose lime can be useful for soil reclamation (Manczarski & Lewicki, 2012) but may cause a decrease in available forms of potassium and magnesium contents in soil (Kozera & Majcherczak, 2009).

Wołejko et al. (2013) observed a decrease of soil pH value after municipal sewage sludge application to the soil. Similar reaction was also found in presented studies.

The large and significant effect of FYM, waste lime, biomass ash and their mixtures with municipal sewage sludge on electrical conductivity value was found in relation to the control soil. An increase of electrical conductivity in soil after post-carbide lime application amounted even to  $1.872 \text{ mS cm}^{-1}$  (Ayeche & Hamdaoui 2012).

This paper did not take into consideration the other soil properties which will be the subject of further publications.

## CONCLUSION

Application of FYM, waste lime, biomass ash, municipal sewage sludge and their various mixtures affects the studied soil properties. The result of FYM and waste lime application was an increase of total content C in both years of experiment and mixtures caused this result only in 2014. Similar but not significant changes of total N content were observed as a result of FYM application, and other waste lowered its content in relation to the control soil. C:N ratio in soil of all variants was close to optimal (10:1). Most of used amendments improved soil reaction and electrolytic conductivity in both years of experiment, and municipal sewage sludge had diverse effect. Use of waste materials which meet the environmental requirements for soil improvements may limit natural resources depletion.

## ACKNOWLEDGEMENTS

This research was financed by the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Poland.

## REFERENCES

- Antonkiewicz J., Wiśniowska-Kielian B. 2014. Wpływ odpadów paleniskowych i komunalnych osadów ściekowych na pobieranie Ca, Mg, K, Na i P przez mieszanę traw. *Annales Universitatis Mariae Curie-Skłodowska*, LXIX (2), Sectio E, 56-69.
- Ayeche R., Hamdaoui O. 2012. Valorization of carbide lime waste, a by-product of acetylene manufacture, in wastewater treatment. *Desalination and Water Treatment*, 50, 87–94. doi: 10.1080/19443994.2012.708547
- Bielińska E.J. 2007. Aktywność enzymów glebowych w ryzosferze mniszka lekarskiego jako wskaźnik stanu ekochemicznego gleb miejskich. *Journal of Research and Applications in Agricultural Engineering*, 52, 3, 10–14.
- Brzezińska M. 2002. Significance of soil enzymes in nutrient transformation. *Acta Agrophysica*, 65, 5–23.
- Hołubowicz-Kliza G. 2006. Wapnowanie gleb w Polsce. Instrukcja upowszechnienia Nr 128, Wydawnictwo IUNG-PIB, Puławy, 61 p. ISBN-83-89576-31-7
- Horpibulsuk S., Phetchuay Ch., Chinkulkijniwat A., Cholaphatsorn A. 2013. Strength development in silty clay stabilized with calcium carbide residue and fly ash. *Soils and Foundations*, 53, 4, 477–486. doi:10.1016/j.sandf.2013.06.001
- Joźwiak M., Kozłowski R., Sykała E. 2009. Przestrzenny rozkład węgla i azotu w poziomie mineralnym gleb (0–10 cm) w centralnej części Gór Świętokrzyskich. *Rocznik*



- Świątokrzyski, Ser. B – Nauki Przyrodnicze, 30, 29-37.
- Kozera W., Majcherczak E. 2009. Assessment of the Impact of Waste from Poultry Hatchery and Postcellulose Lime on Selected Indexes of Light Soil Fertility. *Ecological Chemistry and Engineering A*, 16, 5/6, 599-605.
- Manczarski P., Lewicki R. 2012. Wytyczne dotyczące zamykania i rekultywacji składowisk odpadów komunalnych. Narodowego Funduszu Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej, Warszawa, 83 p.
- Moreno J.L., Garcia C., Hernández T. 2003. Toxic effect of cadmium and nickel on soil enzymes and the influence of adding sewage sludge. *European Journal of Soil Science*, 54, 377–386.
- Ochrona Środowiska 2014. Informacje i opracowania statystyczne. Główny Urząd Statystyczny, Warszawa, 2014, 593 p. [online:] <http://stat.gov.pl/obszary-tematyczne/srodowisko-energia/srodowisko/ochrona-srodowiska-2014,1,15.html>
- Wołejko E., Wydro U., Butarewicz A., Łoboda T. 2013. Effects of sewage sludge on the accumulation of heavy metals in soil and in mixtures of lawn grasses. *Environment Protection Engineering*, 39, 2, 67–76. doi: 10.5277/EPE130207



## A SZENNYVÍZISZAP KIJUTTATÁS EREDMÉNYEKÉNT BEKÖVETKEZŐ VÁLTOZÁSOK A TALAJ TULAJDONSÁGAIBAN

**Barbara Wiśniowska-Kielian, Krzysztof Żmuda**

*University of Agriculture in Krakow, Department of Agricultural and Environmental  
Chemistry, 31-120 Krakow, Mickiewicza Ave. 21, Republic of Poland  
E-mail: rarkiela@cyf-kr.edu.pl*

A talaj tulajdonságainak változásait értékeltük ki egy két évvel korábban beállított szabadföldi kísérlet kapcsán. A kísérletet 2013-ban állítottuk be, amelyben az egyenként 6 m<sup>2</sup> területű kísérleti parcellák randomizált blokk elrendezésben kerültek kialakításra, 4 ismétlésben. A kísérletben 8 kezelést alkalmaztunk: CT – kontroll, FYM – szerves trágya, WL – hulladékmész, BA – biohamu, MSS – kommunális szennyvíziszap, WL+MSS – hulladékmész + kommunális szennyvíziszap, BA+MSS – biohamu+kommunális szennyvíziszap, WL+BA+MSS – hulladékmész+ biohamu+ kommunális szennyvíziszap. A parcellákat fűfélék és pillangósok magkeverékével vetettük be. A mintákat 2013-ban és 2014-ben az utolsó kaszáláskor gyűjtöttük. A FYM és a hulladékanyagok megváltoztatták a talaj vizsgált tulajdonságait. Az eredmények alapján a FYM és a hulladékmész alkalmazása során a kísérlet mindkét évében nőtt az összes C-tartalom, míg a többi hulladék esetén csak 2014-ben volt megfigyelhető a hatás. Kisebb hatás volt megfigyelhető az összes N-tartalom vonatkozásában a második évben, főleg a FYM használatát követően a kontrollhoz képest. A talajban mérhető C:N arány minden kezeléskor közel optimálisnak adódott (10:1), a változás nem volt számottevő. A talajjavítás A környezetvédelmi követelményekkel összhangban álló alkalikus hulladék talajjavításra történő alkalmazása korlátozza a természetes források kimerülését.

## **2. A SZENNYVÍZ- ÉS SZENNYVÍZISZAP-KEZELÉS INNOVATÍV MEGOLDÁSAI**

---

## **2. INNOVATIVE SOLUTIONS FOR THE TREATMENT OF SEWAGE AND SEWAGE SLUDGE COMPOST**



# BAKTÉRIUMOK FELHASZNÁLÁSA A SZENNYVIZEK GYÓGYSZERHATÓANYAG-TARTALMÁNAK CSÖKKENTÉSÉRE

Tóth Gábor<sup>1</sup>, Holhós Nándor<sup>1</sup>, Cziáky Zoltán<sup>3</sup>, Sz. Puskás Erzsébet<sup>1</sup>,  
Mészáros József<sup>1</sup>, Balázsy Sándor<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Nyírségvíz Zrt., Nyíregyháza, Tó út. 5.

<sup>2</sup>Balázsy Bt., Nyíregyháza, Jósa A. út 10.

<sup>3</sup>Nyíregyházi Főiskola, Nyíregyháza, Sóstói út.21/B  
balazsy@nyf.hu

## ÖSSZEFOGLALÁS

Mikrobiológiai és analitikai vizsgálatokkal bizonyítottuk, hogy az előzetesen szelektált, izolált majd felszaporított, gyógyszerhatóanyagok eltávolításában eredményes baktériumtörzs-kombinációk a többfokozatú eleveniszapos szennyvíztisztítás során képesen a vizsgált nem-szteroid gyulladáscsökkentő és fájdalomcsillapító hatóanyagok koncentrációinak csökkentésére. Az előülepített, érkező szennyvízben az *ibuprofen* 0,78–22,43 ng/ml, a *naproxen* 11,67–15,96 ng/ml, a *ketoprofen* 1,17–7,49 ng/ml, a *diclofenac* 0,7–12,48 ng/ml koncentrációban mérhető. Szakasos üzemű rendszerben az optimalizált arányú baktériumok hatására a *naproxen* 13,6 ng/ml, az *ibuprofen* 0,78 ng/ml és a *ketoprofen* 1,17 ng/ml érkező vízben mért koncentrációja, az elfolyó víz- és a recirkulációs iszap vizes fázisának mintáiban alsó méréshatár alatti értékre csökkent. A *diclofenac* érkező vízben mért 12,48 ng/ml koncentrációja >94%-os csökkenéssel 0,69 ng/ml értékre változott.

## BEVEZETÉS

A jelenleg alkalmazott technológiák alkalmatlanok a szennyvizekben található összességében nagy, de az egyes szennyvizekben kis koncentrációban jelen lévő gyógyszermaradványok teljes mértékű eltávolítására. A gyógyszerek hatóanyagának szerkezet által fel nem használt mennyisége a vizelettel eltávozik. A gyógyszerkészítmények monitorozása Európa felszíni és talajvizeiben már több mint tizenöt éve napirenden van (Poseidon project: Contract No. EVK1-CT-2000-00047). Magyarországon a szennyvizek és a tisztított szennyvizek ilyen irányú vizsgálata csak az utóbbi években vált lehetővé nagy érzékenységű műszerek (HPLC-MS) révén. Az egyes gyógyszerek vízi élőlényekre gyakorolt hatását vizsgálva megállapítható, hogy a toxicitás és a lehetséges toxikus hatások csak kis mértékben ismertek és felderítettek. Fent és mtsai (2006) a gyógyszermaradványok ökotoxikológiai hatásait tanulmányozták és megállapították, hogy a gyógyszerek kis mennyiségeit Európa számos országában már kimutatták a szennyvíztisztító telepek szennyvizeiben, felszíni vizekben, tengervízben, felszín alatti vizekben és néhány esetben már ivóvízben is. Úgy tűnik, hogy csak nagyon keveset tudunk a gyógyszereknek a vízi szervezetekre gyakorolt hatásairól, különös tekintettel

a biológiai hatásokra. Mindazonáltal a szerzők megállapítják, hogy a célzott ökotoxikológiai vizsgálatok a gyógyszerek jövőbeni átfogóbb kockázatértékelése szempontjából fontosak. Kümmerer (2009) felhívja a figyelmet, hogy a gyógyszerek jelenléte a környezetben a jövő egyik komoly problémája lehet.

A gyógyszermaradványok a környezetben többkomponensű keverékek formájában vannak jelen, melyek a legkülönbözőbb hatásokat mutathatják. A hatóanyagok toxicitása a környezetre egyre nagyobb figyelmet kap, viszont a klasszikus vizsgálatok alábecsülik a hatásokat és kockázatokat, pedig az eltérő vegyületek toxicitásának meghatározása fontos a környezet kockázatértékelése szempontjából (Silva et al., 2002). Ahel és Jelic (2001) két év alatt 72 mintavétel során 43 féle gyógyszerhatóanyagot vizsgált szennyvíztisztító telepek érkező- és elfolyó, tisztított szennyvízmintában. Vizsgálataik során 32 vegyületet mutattak ki a befolyó szennyvízmintában, mely gyógyszerhatóanyagból 29 az elfolyó tisztított szennyvízben is jelen volt. A tanulmányozott hatóanyagok közül 21 akkumulálódott a szennyvíziszapban 100 µg/kg-tól nagyobb mennyiségben.

Radjenovic és mtsai (2009) arra mutatnak rá, hogy felszíni vizek, de főként szennyvizek esetében a legkülönbözőbb hatóanyagok jelennek meg szennyezőként. Az ibuprofen (14,6-31,3 µg/l) és az acetaminophen (7,1-11,4 µg/l) koncentrációban találhatóak meg. Az antibiotikumok közül az ofloxacin (0,89-31,7 µg/l), a lipidanyagcsere szabályozók közül a gemfibrozil (2,0-5,9 µg/l), míg a bezafibrát (1,9-29,8 µg/l) mennyiségben volt kimutatható.

A szennyvíziszapban a gyógyszerhatóanyagok közül, száraz súlyra vonatkoztatva, az ibuprofent 741,1 ng/g, a ketoprofent 336,3 ng/g, a diclofenacot pedig 380,7 ng/g koncentrációban mérték. A diclofenac hatóanyagot mindezek mellett 10 ng/l koncentrációban mutatták ki a berlini csapvízben (Heberer, 2002). Paxéus (2004) felmérése során az unió öt országának elfolyó szennyvizét vizsgálta, és minden mintában mért diclofenacot. Thomas és Hilton (2004) öt folyótorkolatot vizsgált az Egyesült Királyságban, és méréseikben kimutatható mennyiségben volt jelen a diclofenac. A felszíni vizekben a legmagasabb diclofenac koncentrációt (1030 ng/l) Berlinben mérték (Heberer 2002). Benito és mtsai (2005) szennyvizekben előforduló gyógyszeripari termékek mikrobiális bonthatóságát vizsgálták. Megállapították, hogy a ketoprofen mikrobiális lebomlása a bifenilek és a kapcsolódó vegyületeik képződése felé tart. A bezafibrát, az ibuprofen és a naproxen gyenge kometabolizmust mutatott, ahogyan a lebomló diclofenac is. Azonosították a biológiai köztes bomlásterméket, és megállapították, hogy a bezafibrát mikrobiális lebomlásának első lépése az amid kötés hidrolitikus hasítása, a naproxen mikrobiális lebontásának első terméke pedig a metil-naproxen volt. Laboratóriumi vizsgálatok arra utalnak, hogy az ibuprofen és a naproxen teljes lebontása megtörténhet, ellenben a stabilabb ketoprofené nem.

A diclofenac, mint nem-szteroid gyulladáscsökkentő gyógyszer, hajlamos arra, hogy tartósan megmaradjon, perzisztens legyen a környezetben. Gröning és mtsai (Freiberg/Szászország) (2007) kísérleteik során a diclofenac bontását és a bomlástermékek hatását vizsgálták a folyók bennszülött mikroflórájára. Megállapították, hogy alacsony diclofenac koncentráció esetén az üledékből gyors eltávolítás következik be a mikroorganizmusok adaptációja nélkül. Magasabb koncentráció esetén szembetűnően csökkenő mértékű eltávolítás mérhető az üledékből, ami feltételezi, hogy a hatóanyagnak, vagy bomlástermékeinek gátló hatása van a bennszülött mikroflórára.

Kraigher és mtsai (2008) szerint aggodalomra ad okot a megnövekedett gyógyszer-felhasználás okozta környezetszennyezés. Vizsgálataik során a szennyvíztisztítók eleveniszap szerkezetén levő gyógyszermaradékok hatását határozták meg a bakteriális közösségekre, és megállapították, hogy az eltávolítás során a fő szerep ugyan a mikrobáké, viszont a jelenlévő mikroorganizmusok nem képesek teljesen lebontani, eltávolítani a gyógyszermaradványokat. A hatóanyagok biológiai eliminációja a szennyvízkezelésben, a mikroorganizmus közösségekkel való kölcsönhatásuk eredményeképpen nyilvánul meg, mégpedig jellemzően a szennyvíziszapon történő adszorpció (mely függ a hidrofil-hidrofób állapottól és a részecske-mikroorganizmus közötti elektrosztatikus kölcsönhatásoktól) és a biológiai degradáció során. Az eleveniszapban levő bakteriális közösség szerkezetére gyakorolt hatást kis teljesítményű szennyvíztisztítóban becsülték meg különböző hatóanyagok (ibuprofen, naproxen, ketoprofen, diclofenac és clofibrac sav) és koncentrációk (5, 50, 200 és 500 mg/l) esetében. A bakteriális 16S rRNS-ek T-RFLP elemzése a kontrollhoz képest változást jeleztek a bakteriális közösség struktúrájában már a hatóanyag 50 mg/l-es mennyisége esetén, a koncentráció növelésével pedig egyre nagyobb szerkezeti eltérést tapasztaltak. Trana (2009) rámutat, hogy a 10, általa vizsgált gyógyszerhatóanyag esetében (köztük a diclofenacnál is), a tisztítórendszerbe vitt nitrogéntartalmú szervesanyag (allylthiourea, ATU) segíti a gyógyszerek bontását. Véleménye szerint, az allylthiourea (monooxigenáz enzim inhibitora) mint nitrogénforrás, a nitrifikációra a baktériumközösségeken keresztül kifejtett kedvező hatása miatt javítja a biotranszformációt, ezáltal pedig a gyógyszeripari hatóanyagok eltávolítása fokozódik.

A világon a természetes vízfolyásokban eddig körülbelül 20 féle gyulladáscsökkentőt találtak, és ezekből nyolcat már csapvízben is kimutattak. Ennek ellenére az ivóvíz-szolgáltatók laboratóriumai a gyógyszermaradványok jelenlétét ma még nem vizsgálják. Míg a mélyfúrású kutak esetében a gyógyszermaradványok előfordulási valószínűsége csekély, addig a felszíni vízkivétellel rendelkező parti szűrésű kutak már sokkal nagyobb veszélyben vannak. A kutatók szerint a szennyezettség még sehol sem olyan mértékű, hogy ne lehetne nyugodt lelkiismerettel meginni az ivóvizet.

A magyarországi élő- és talajvizek gyógyszer-szennyezettsége kiterjedt kutatások hiányában jelenleg csak becsülhető. A környezet terhelésében a felhasznált mennyiség, illetve a hatóanyagok jellege miatt főként a fájdalomcsillapítóké, a gyulladáscsökkentőké, az antibiotikumoké és a hormonkészítményeké a fő szerep.

## ANYAG ÉS MÓDSZER

### Mikroorganizmusok szelektálása

A laboratóriumi és technológiai eliminációs vizsgálatainkba a szennyvízben előforduló gyógyszerhatóanyagok közül, a legnagyobb mennyiségben felhasznált, nem szteroid típusú fájdalom- és gyulladáscsökkentő gyógyszerek, (*diclofenac*, *ibuprofen*, *ketoprofen*, *naproxen*) rövidítve NSAID (Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs) vegyületek eltávolíthatóságát vizsgáltuk.

A laboratóriumi vizsgálatok során a szaprofita mikrobák tenyésztésére alkalmas folyékony és szilárd Nutrient táptalajba, a kiválasztott négy hatóanyag különböző kon-

centrációit (*ketoprofen* 25 és 50 mg/l, *naproxen* 20 és 40 mg/l, *diclofenac* 25 és 50 mg/l, míg *ibuprofen* 20 és 40 mg/l) kevertük. Ezt követően a táptalajok 50 ml-es mennyiségébe a kiválasztott mátrix 50-50 µl-es mennyiségét kentük és kevertük háromszoros ismétlésben, majd 24 és 48 órás  $27 \pm 1$  °C –on történő inkubálás után értékeltünk azokat. A tenyészetek folyékony 3, 6, 9, 12, 18 és 21 napos rázatott kultúráiból mikroorganizmusokat izoláltunk, majd a mikrobakeverékkel további kísérleteket állítottunk be. A mérési eredmények alapján, több 48 órás mikroba-kezelés esetében jelentős gyógyszer-hatóanyag-csökkenést mértünk (1. táblázat).

1. táblázat. A hatóanyagok eltávolításában hatékonyak bizonyuló törzs-kombinációk

Hatóanyag	Hatóanyag koncentrációjának csökkenése (%)	Mikroba-kombinációk
<b>Ibuprofen</b>	39	I10/10, I14/12, I14/13, I14/14
<b>Naproxen</b>	21	A9/1, A9/2
<b>Diclofenac</b>	58	D3/3, D3/4
<b>Ketoprofen</b>	70	K8/1

A továbbiakban laboratóriumi és üzemi kísérleteket végeztünk a kiválasztott négy nem-szteroid gyulladáscsökkentő és fájdalomcsillapító hatóanyag eliminálásában hatékonyak bizonyuló baktérium kombinációkkal.

### Mintavétel

A szennyvízből történő mintavételezést az MSZ EN ISO 5667-10:1995 szabvány előírásainak betartásával, és az EPA 1694: 2007 december ajánlásait figyelembe véve végeztük.

A mintavételek során szerves oldószerrel mosott, menetes, teflon betéttel ellátott, kupakkal zárható barna mintavételi üvegedényeket használtunk, melyekbe a mintával történő kétszeri átmosást követően történt meg alkalmankénti 3-3 párhuzamos mintavétel az érkező-, elfolyó vizekből, illetve a recirkulációs iszapokból. A mintavételeket követően a minták azonnal, fagyasztó-akkumulátorral ellátott hűtőtáskákban kerültek beszállításra a vizsgáló laboratóriumba.

### HPLC-MS mérések

A kromatográfiai módszer beállítása után a detektáláshoz szükséges optimum paramétereket meghatároztuk. A méréshez használt Agilent 6490 hármasszemprométer ionforrása az új fejlesztésű iFunnel® optikával (ion tölcser) lett kiegészítve a korábbi generációs elektropray ionforráshoz képest. Ennek segítségével a tömeganalizátorokba jutó semleges részecskék mennyisége csökkenthető, ami által a jel/zaj viszony javítható. Az ionforrás jobb hatékonyságú, de több paramétert szükséges összehangolni. A mennyiségi meghatározáshoz MRM (Multiple Reaction Monitoring)

módszert használtunk. Az MRM átmenetek optimalizálásához a készülék Optimizer nevű programját használtuk. Az átmenetek további pontosításához manuálisan is felvettük a különböző energiájú CID spektrumokat, de ezúttal az analitikai oszlopot is bekötöttük a tömegspektrométer elé. A vizsgálatokat az alábbi komponensekre végeztük el negatív és pozitív módban egyaránt (2. és 3. táblázat).

2. táblázat. Alkalmazott stabil izotóppal jelzett NSAID hatóanyagok

	Ketoprofen d3	Naproxen d3	Diclofenac 13C	Ibuprofen 13C
összegképlet	$C_{16}D_3H_{11}O_3$	$C_{14}H_{11}D_3O_3$	$[C13]_6C_8H_{11}Cl_2NO_2$	$[13C]_1C_{12}D_3H_{15}O_2$
precursor m/z	257,11	233,11	301,04	210,15

3. táblázat. Natív NSAID hatóanyagok

	Ketoprofen	Naproxen	Diclofenac	Ibuprofen
összegképlet	$C_{16}H_{14}O_3$	$C_{14}H_{14}O_3$	$C_{14}H_{11}Cl_2O_2N$	$C_{13}H_{18}O_2$
precursor m/z	254,09	230,09	295,02	206,13

A kromatográfias elválasztáshoz és a detektáláshoz az alábbi paramétereket alkalmaztuk:

(ml/min)	Idő (min)	A%	B%	Flow
	0,0	60	40	0,3
	1	60	40	0,3
	7	100	0	0,3
	12,5	100	0	0,3
	12,7	60	40	0,3
	16	60	40	0,3
	Adatgyűjtés (min)	9		
	Posttime (min)	5		

A – 0,1% ammónium-acetát és 0,1% ecetsav vízben; B – metanol:acetonitril=1:1

Az alkalmazott ionforrás paraméterek:

	pozitív	negatív
iFunnel High Pressure RF	130	70
iFunnel LowPressure RF	60	40
Capillary	2000	2000
SeathGasFlow	11	11
SeathGasTemp.	375	375
DryingGasFlow	15	15
DryingGasTemp.	150	150
Nebulizer	40	40
Nozzle	2000	2000



### Kalibráció, sztenderdizálás

A mennyiségi meghatározáshoz izotóphígításos analízist alkalmaztunk. Ennek során az egyedi NSAID hatóanyagokból tömegméréssel törzsoldatot készítettünk, aminek koncentrációja az egyes komponensekre nézve ~1000 µg/ml (oldószer: metanol). Hasonlóan jártunk el az izotóp jelzett vegyületek esetében is. A törzsoldatok másodlagos hígításait metanol:víz=1:1 arányú elegyében készítettük el, ahol a koncentráció ~1000ng/ml volt. Hat pontos kalibrációt készítettünk 1-100 ng/ml koncentráció tartományban. Az egyes pontoknál a jelzett hatóanyagok koncentrációja állandó volt. A vizsgálendő komponensekre meghatároztuk a jelzett párjához viszonyított relatív érzékenységet ( $f_i$ ) a teljes vizsgált tartományban az alábbiak szerint.

$$f_i = (A_N/A_L) * (C_L/C_N)$$

ahol:

$A_N$  - natív komponens csúcs alatti területe

$A_L$  - jelzett komponens csúcs alatti területe

$C_L$  - jelzett komponens koncentrációja a kalibráló sztenderdben (ng)

$C_N$  - natív komponens koncentrációja a kalibráló sztenderdben (ng)

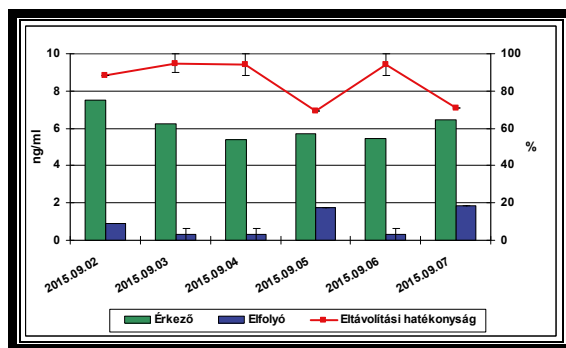
Az Agilent MassHunter Quant szoftver alkalmas a fenti számolás elvégzésére, a kalibráló egyenest a mért  $f_i$  értékek alapján szerkeszti. A beméréssel és a szárazanyag tartalommal történő korrigálást szintén szofveresen végeztük.

### Eredmények és értékelésük

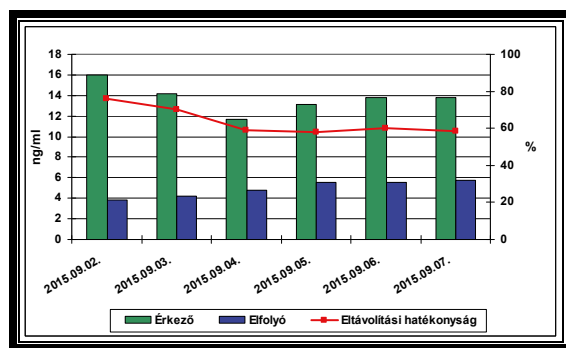
Az előzetesen izolált és szelektált mikroorganizmus-kombinációk további gyógyszerhatóanyag eltávolítási képességének vizsgálatát a Nyíregyházi I. számú szennyvíztisztító telep területén végeztük. Erre a célra egy szén-acél szerkezetű, 10 m<sup>3</sup> térfogatú, kevert rendszerű, folyamatos átfolyású, fölös iszap elvétellel rendelkező, fedett, műanyag alapú festékekkel kezelt félüzemi berendezést építettünk.

A kémiai paraméterek nyomon követésével megállapítottuk, hogy a kísérleti berendezés tisztítási fokozatai két hét alatt stabilan beálltak. A tisztított, elfolyó víz ammónium-N koncentrációja (NH<sub>4</sub>-N) 0,17 mg/l, kémiai oxigénigénye (KOI<sub>d</sub>) 51 mg/l, szárazanyag tartalma 936 mg/l, 30 perces ülepedése pedig 0,5 ml/l. Míg a levegőztető térrész szárazanyag tartalma 4512 mg/l, 30 perces ülepedése 920 ml/l, Mohlmann indexe 204, addig a denitrifikáló reakcióteret 4620 mg/l szárazanyag tartalom, 970 ml/l 30 perces ülepedés és 210-es Mohlmann index jellemezte. A recirkulációs iszap szárazanyag tartalma 6312 mg/l, 30 perces ülepedése 990 ml/l, Mohlmann indexe pedig 157 volt. Az oldott oxigéntartalom, a denitrifikáló medencében 0,15 mg/l, az eleveniszapos térrészben pedig átlagosan 3,2 mg/l, így a szennyvíztisztítási hatékonysága megfelelő.

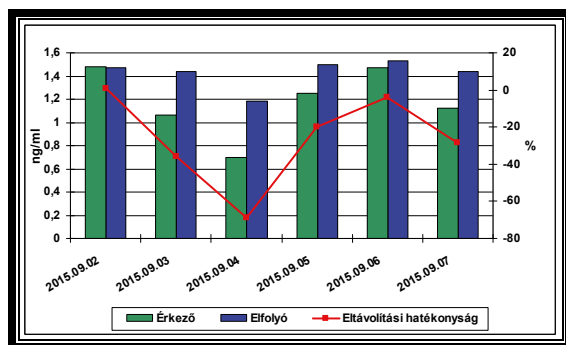
Beoltás történt a kísérleti berendezés levegőztető térrészébe, 10 dm<sup>3</sup> folyékony dúsító táptalajban felszaporított baktériumtörzs-kombináció szuszpenziójával. Ezt követően öt napon keresztül, minden nap azonos időpontban, 3-3 párhuzamos mintavétel történt az érkező- és elfolyó vízből. Az eredményeket az 1-4. ábra szemlélti.



1. ábra. A ketoprofen koncentráció-változása

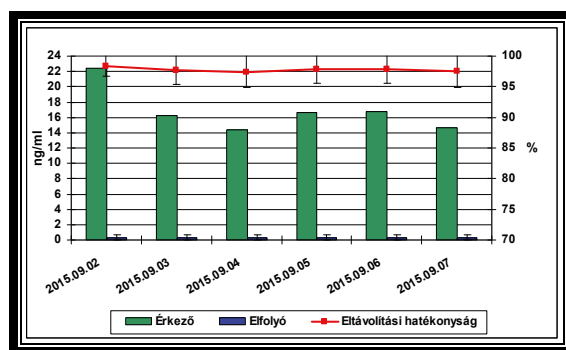


2. ábra. A naproxen koncentráció-változása



3. ábra. A diclofenac koncentráció-változása

Az előülepített, érkező szennyvízben a legnagyobb koncentrációban az *ibuprofen* (14,43 – 22,43 ng/ml) hatóanyag volt mérhető. *Naproxen* (11,67 – 15,96 ng/ml) és *ketoprofen* (5,38 – 7,49 ng/ml) kisebb, míg a *diclofenac* az első két hatóanyaghoz viszonyítva, mintegy egy nagyságrenddel alacsonyabb koncentrációban (0,7 – 1,48 ng/ml) volt jelen.

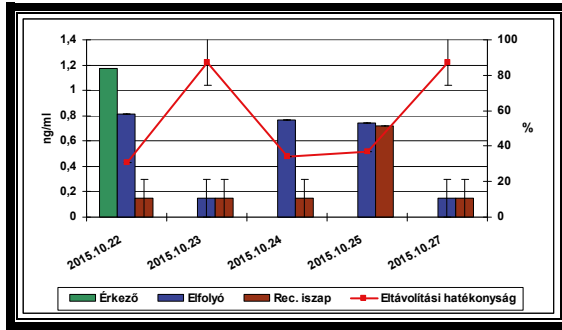


4. ábra. Az ibuprofen koncentráció-változása

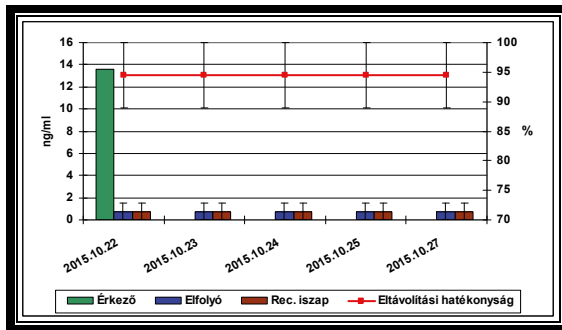
*Ketoprofen* esetében a beoltás előtti 88,25%-os eltávolítási hatékonyságot a rendszer a baktériumok bejuttatását követően növelte (az elfolyó vízben a hatóanyag koncentrációja több esetben alsó méréshatár érték alatti), így stabil működéssel átlagosan 85 % fölötti eltávolítási hatékonysággal jellemezhető. A beoltás előtti 75% fölötti *naproxen* hatóanyag eltávolítás, az előszaporított mikroorganizmusok inokulációját követően átlagosan 61%-os értékre változott. Míg a *diclofenac* koncentrációjában az első mintavétel esetében az érkező és távozó vízben nem volt különbség, addig a további napokon az elfolyó vízben 4,08% – 68,57%-kal magasabb hatóanyag koncentráció volt kimutatható. Az *ibuprofen* hatóanyag mennyisége az érkező szennyvízben lévő magas koncentráció ellenére, az elfolyó vízben minden esetben a HPLC-MS módszer alsó méréshatára alá csökkent.

A mérési eredmények arra engednek következtetni, hogy az *ibuprofen* kivételével, a bejuttatott, előszaporított baktériumtörzs-kombinációk mennyiségének növelése eredményesebbé teheti a többi gyógyszermaradvány eliminálását.

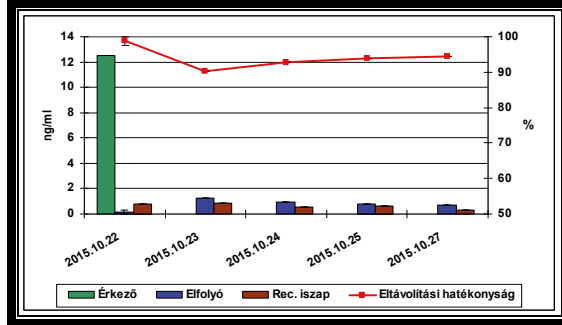
A kísérlet eredményei után a különböző hatóanyagok eltávolítására képes mikroorganizmusok mennyiségét és arányait optimalizáltuk. A kísérleti berendezés leürítése, majd friss, előülepített szennyvízzel történő feltöltése, illetve a nyíregyházi 2. számú szennyvíztisztító telep oxidációs térrészének eleveniszapjával történő beoltása történt. A kísérleti berendezés érkező-, elfolyó vízének és recirkulációs iszapjának 3-3 párhuzamosban való mintázását-, illetve a rendszer zárt üzeművé kapcsolását követően inokulációra került a nitrifikáló térrész, 20 dm<sup>3</sup> folyékony dúsító táptalajban felszaporított, kombinált (8 dm<sup>3</sup> *diclofenac*-, 8 dm<sup>3</sup> *ketoprofen*-, 2 dm<sup>3</sup> *ibuprofen*- és 2 dm<sup>3</sup> *naproxen* elimináló) baktérium törzs-kombináció szuszpenziójával. Az eredményeket az 5-8. ábra szemlélteti.



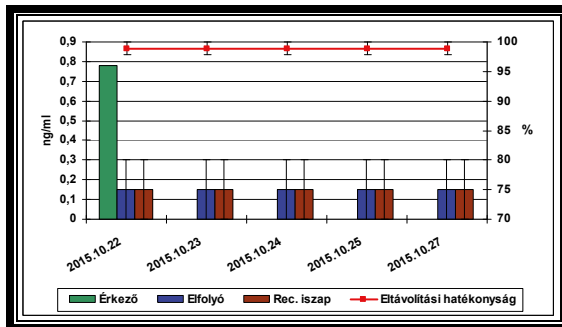
5. ábra. A ketoprofen koncentráció-változása



6. ábra. A naproxen koncentráció-változása



7. ábra. A diclofenac koncentráció-változása



8. ábra. Az ibuprofen koncentráció-változása

## KÖVETKEZTETÉSEK ÉS JAVASLATOK

Az eltérő gyógyszermaradékok hatékonyabb eliminálása érdekében optimalizált összetételű baktériumtörzs-kombináció rendszerbe való bejuttatása során megállapítottuk, hogy mind a *naproxen*- (13,6 ng/ml), mind az *ibuprofen* érkező vízben mért (0,78 ng/ml) koncentrációja az elfolyó víz- és a recirkulációs iszap vizes fázisának minden mintája esetében alsó méréshatár alatti értékre csökkent. A *ketoprofen* kezdeti 1,17 ng/ml értéke a kísérlet végére az elfolyó vízben- és recirkulációs iszapban is alsó méréshatár alá csökkent. Míg a *diclofenac* érkező vízben mért 12,48 ng/ml koncentrációja >94%-os csökkenéssel 0,69 ng/ml értékre változott, addig a recirkulációs iszap 0,75 ng/ml *diclofenac* tartalma 0,34 ng/ml értékre csökkent.

## KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Tudományos munkánk a TÁMOP-4.2.2.D-15/1/KONV-2015-0014 pályázathoz („Települési szennyvizek innovatív és környezettudatos tisztítása és a szennyvíziszapok környezetbarát elhelyezése”) kapcsolódott.

## IRODALOMJEGYZÉK

- Ahel, M., Jelacic, I., 2001. Phenazone analgesics in soil and groundwater below a municipal solid waste landfill. In: Daughton, C.G., Jones-Lepp, T. (eds.), *Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: Scientific and Regulatory Issues*. Symposium Series 791, American Chemical Society, Washington DC, pp. 100–115.
- Benito, J., Q., Weiss, S., Reemtsma, T., 2005. Pathways and metabolites of microbial degradation of selected acidic pharmaceutical and their occurrence in municipal wastewater treated by a membrane bioreactor. *Water Research* 39: 2654-2664.
- Fent, K., Weston, A.A., Caminada, D., 2006. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquatic Toxicology* 76: 122-159.
- Gröning, J., Held, C., Garten, C., Claussnitzer, U., Kaschabek, S.R., Schlömann, M., 2007. Transformation of diclofenac by the indigenous microflora of river sediments and identification of a major intermediate. *Chemosphere* 69: 509-516.
- Haiß, A., Kümmerer, K., 2006. Biodegradability of the X-ray contrast compound diatrizoic acid, identification of aerobic degradation products and effects against sewage sludge micro-organisms. *Chemosphere* 62: 294–302.
- Heberer, T., 2002. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicology Letters* 131: 5-17.
- Jones, O., A., Lester, J., N., Voulvoulis, N., 2005. Pharmaceuticals: a threat to drinking water? *Trend in Biotechnology* 23: 163-167.
- Kraigher, B., Kosjek, T., Heath, E., Kompare, B., Mulec, I.M., 2008. Influence of pharmaceutical residues on the structure of activated sludge bacterial communities in wastewater treatment bioreactors. *Water Research* 42: 4578-4588.
- Kümmerer, K., 2008. Pharmaceuticals in the environment – a brief summary. In: Kümmerer, K. (Ed.), *Pharmaceuticals in the Environment. Sources Fate Effects and Risks*, third ed. Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 3–21.

- Kümmerer, K., 2009. The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use – present knowledge and future challenges. *Journal of Environmental Management* 90: 2354-2366.
- Paxéus, N., 2004. Removal of selected non-steroidal antiinflammatory drugs (NSAIDs), gemfibrozil, carbamazepine, bblockers, trimethoprim and triclosan in conventional wastewater treatment plants in five EU countries and their discharge to the aquatic environment. *Water Science and Technology* 50: 253–260.
- Poseidon, 2006. Detailed report related to the overall duration (1.1.2001-30.6.2004). Contract No. EVK1-CT-2000-00047
- Radjenovic', J., Petrovic', M., Barceló, D., 2009. Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of the conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment. *Water Research* 43: 831-841.
- Silva, E., Rajapakse, N., Kortenkamp, A., 2002. Something from „nothing” deight weak estrogenic chemicals combined at concentrations below NOECs produce significant mixture effects. *Environmental Science and Technology* 36: 1751–1756.
- Thomas, K. V., Hilton, M. J., 2004. The occurrence of selected human pharmaceutical compounds in UK estuaries. *Marine Pollution Bulletin* 49 (5/6): 436-444.
- Trana, N., H., Urase, T., Kusakabe, O., 2009. The characteristics of enriched nitrifier culture in the degradation of selected pharmaceutically active compounds. *Journal of Hazardous Materials* 171: 1051-1057.

## UTILIZATION OF BACTERIA FOR THE REDUCTION OF THE CONCENTRATION OF MEDICAMENT RESIDUES IN MUNICIPAL SEWAGE

**Gábor Tóth<sup>1</sup>, Nándor Holhós<sup>1</sup>, Zoltán Cziáky<sup>3</sup>, Erzsébet Sz. Puskás<sup>1</sup>,  
József Mészáros<sup>1</sup>, Sándor Balázs<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Nyírségvíz Water and Canalization Co., Nyíregyháza, Tó út. 5.*

<sup>2</sup>*Balázs Bt., Nyíregyháza, Jósa A. út 10.*

<sup>3</sup>*College of Nyíregyháza, Nyíregyháza, Sóstói út.21/B  
balazsy@nyf.hu*

Microbiological and analytical examinations have demonstrated the ability to successfully strain combinations of multi-stage activated sludge wastewater treatment tested in a non-steroidal anti-inflammatory and analgesic drugs reduce the concentration of pre-selected, isolated and amplified in removing active pharmaceutical ingredients. In the pre-elutriated sewage we can measure following concentrations: ibuprofen (0.78 to 22.43 ng/ml), naproxen (11.67 to 15.96 ng/ml), ketoprofen (1.17 to 7.49 ng/ml) and diclofenac (0.7–12.48 ng/ml). In intermittent operation the result of optimized ratio of bacteria have measured concentration of incoming water following concentrations: naproxen (13.6 ng/ml) ibuprofen (0.78 ng/ml), ketoprofen (1.17 ng/ml). In the sample of effluent and the aqueous phase of recirculating sludge have reduced below measuring range. In influent the measured concentrations of diclofenac with more than 94% decrease has changed to 0.69 ng/ml.

# JAVASLAT A KÖRNYEZETI KOCKÁZATOT JELENTŐ SZERVES HULLADÉKOK BIZTONSÁGOS ÁRTALMATLANÍTÁSÁRA ÉS HASZNOSÍTÁSÁRA

Garamszegi Gábor<sup>1</sup>, Tóth József<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *BIOFIVE Kazánfejlesztő, Gyártó és Üzemeltető Zrt.,  
8975 Szentgyörgyvölgy, Kossuth u. 34.  
E-mail: drgaramszegi@gmail.com*

<sup>2</sup> *Biomassza Termékpálya Szövetség, 1085 Budapest, Baross u. 22-26.  
E-mail: toth.jozsef@bitesz.hu.*

## ÖSSZEFOGLALÁS

A folyamatosan növekvő lakosság igényeinek kielégíthetőségét veszélyezteti a már elindult klímaváltozás, amelyet a hulladékok által okozott környezetszennyezés gyorsít. Alapvető feladat a kockázatot jelentő hulladékok káros hatásának megszüntetése. Tanulmányunkban a kockázatot jelentő szerves eredetű hulladékok termikus ártalmatlanítására javasolunk egy olyan módszert, illetve technológiát, amely az ártalmatlanítás mellett még felhasználható energiát is előállít. A javasolt technológia alkalmas minden olyan szerves eredetű (emiat környezeti kockázatot is jelentő) hulladék ártalmatlanítására, amelynek szárazanyag tartalma legalább 50% és energia tartalma az összes tömegre vetítve meghaladja a 7MJ/kg-ot. fosszilis energiahordozót nem használ fel, a hulladék keletkezési helyére telepíthető ezzel a hulladék szállítás költségeit és annak kockázatait kiküszöböli. A berendezés a hulladékégetésre vonatkozó minden feltételt teljesít. A rendszer (a berendezés és technológia) minden meglévő szerves eredetű hulladék feldolgozó és hasznosító technológiához közvetlenül összekapcsolható. Figyelembe véve a várható bekerülési költséget, összevetve az alkalmazásával elérhető ártalmatlanítási költség megtakarítást, illetve a termelt energia értékesítéséből származó árbevételt, vagy saját felhasználás esetén az energia-költség megtakarítást a megtérülési idő 8 évre tehető.

## BEVEZETÉS

A Föld folyamatosan növekvő lakosságának élelmiszer, víz, energia és levegőtisztasági szükségletei együtt járnak az emberek igényeinek exponenciális növekedésével. A föld „erőforrásai” illetve azok megújulása csak lineáris:

*„...A fejlődés a jelenlegi formájában nem fenntartható, mivel az emberiség ma évente másfélszer annyi erőforrást használ fel, mint amennyi újraképződik...” /Dennis Meadows/*

A Föld „biológiailag aktív” területe fizikailag csökken. Az egyre növekvő mennyiségű hulladék környezetszennyező hatása, valamint a termőföld „kizsárolása” miatt annak „természetes termelőképessége” elfogyóban van. Az ipar, az intenzív mezőgazdaság, és a közlekedés egyre növekvő káros anyag kibocsátásának hatására erősödik az „üvegházhatás”, emiat klímaváltozás előtt állunk. (Sokak szerint ez már megkezdődött.)

Az emberiség tehát kettős kihívás előtt áll:

- Lehetséges lesz-e a nem távoli jövőben a növekvő népesség szükségleteit kielégíteni illetve;



- meg lehet-e állítani azokat a fokozódó környezetszennyezés miatt már elkezdődött káros folyamatokat, amelyek a minimális szükségletek kielégíthetőségét is veszélyeztetik.

A továbbiakban egy olyan működő technológia ismertetésével foglalkozunk, amely fosszilis eredetű energia felhasználása nélkül, felhasználható energiatermeléssel képes a nagy nedvességtartalmú, környezeti kockázatot jelentő szerves eredetű hulladékok biztonságos ártalmatlanítására.

### **Amiről beszélünk**

*Hulladék:* az a szervezetten összegyűjtött termékmaradvány, elhasznált termék, melyet a tulajdonosa nem tud felhasználni, vagy értékesíteni. Ezek a maradványok az emberre és a környezetre is ártalmasak lehetnek (2012. évi CLXXXV. törvény) ezért *gondoskodni kell az ártalmatlanításukról, illetve az újrafelhasználásukról.*

*Az ártalmatlanítás* – a mi fogalmaink szerint – azt jelenti, hogy az ártalmas anyag káros hatását valamilyen eljárással megszüntetjük, vagy a káros anyagot a környezettől véglegesen elszigeteljük. Az idézett törvény azonban így fogalmaz:

*2.§ „Minden olyan kezelési művelet, amely nem hasznosítás; a művelet akkor is ártalmatlanítás, ha az másodlagos jelleggel anyag- vagy energiakinyerést eredményez” (az ártalmatlanítási műveletek nem kimerítő listáját a 2. melléklet tartalmazza;). A melléklet szerint ártalmatlanításnak minősül a kutakba, só dómokba vagy természetes üregekbe juttatás, a víztestbe való bevezetés, a keverés, és az átsomagolás is.*

*Szerintünk nagyon indokolt lenne az ártalmatlanítás fogalmát sürgősen újragondolni.*

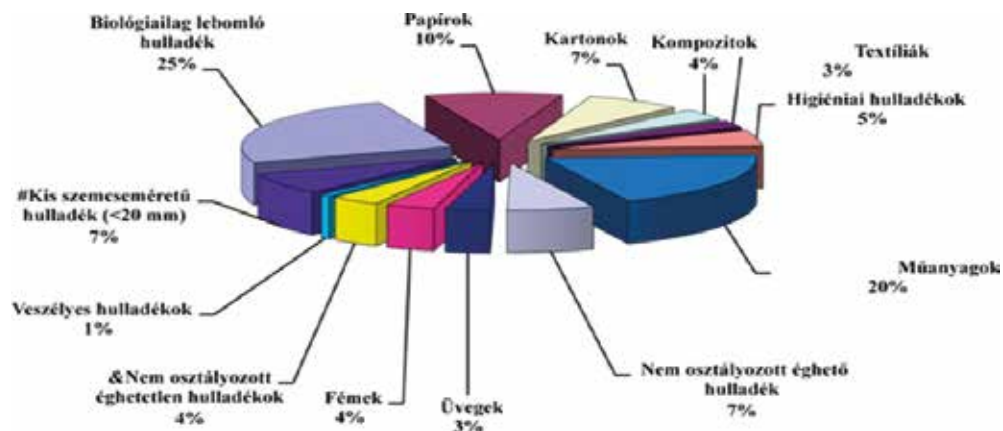
*A hulladékképződés* – noha törekvések vannak annak csökkentésére – elkerülhetetlen. Nyilvánvaló, hogy elsődleges cél, annak újrafelhasználása, vagy nyersanyagként való hasznosítása. A hulladékból mindent „ki kell szedni” ami változatlan formában, vagy feldolgozva újrahasznosítható. Jelen írás két alapvető ártalmatlanítást igénylő hulladéktípussal foglalkozik:

- a.) A szennyvíztisztítás után visszamaradó szennyvíziszap
- b.) A települési szilárd hulladék (kommunális hulladék) feldolgozás (válogatás) után visszamaradó, csak energetikai célra használható része

*Szennyvíziszap:* a szennyvíztisztítás során oldhatatlanná tett csapadékként kivált maradvány, amely tartalmazza mindazokat az anyagokat, (sók, nehézfémek, mérgek, gyógyszermaradványok, patogén szervezetek, stb.) amelyeket „tilos lenne” (vagy nem ajánlatos) az élővizetekbe visszajuttatni. A szennyvíziszap éves mennyisége – szárazanyag tartalomra számolva Magyarországon (KSH adatok szerint) egy főre vetítve 25 kg. Ez 250 000 t éves mennyiséget jelent.

A települési szilárd hulladék átlagos összetételét az 1. ábra szemlélteti. A települési szilárd hulladék „termelődését” Magyarországon a szakértők 4 millió tonnára becsülik évente (400 kg/fő).

Ennek közel kétharmada ma hasznosítás nélkül a hulladéklerakókba kerül. Ha feltételezzük a jövőre nézve a teljes körű szelektív gyűjtést, majd a hulladékhasznosító művekben történő válogatást és válogatás utáni hasznosítást, akkor is számolni kell legalább 500 000 t/év (50 kg szárazanyag/fő/év) olyan szerves eredetű anyaggal, amely to-



1. ábra. A települési szilárd hulladék átlagos összetétele

(Forrás: <http://mkweb.uni-pannon.hu/tudastar/anyagok/12-Hulladékgazdalkodas.pdf>)

vább már nem hasznosítható és a környezetbe visszajuttatva szennyezi azt. Ezt a maradványt (lévén szerves anyag) elvileg hulladéklerakóba sem szabadna elhelyezni. Ennek „tüzelő anyagként” való hasznosítására alakították ki az MBH (mechanikai biológiai hulladékkezelés) technológiát. Ennek a végterméke a RDF (Refuse Derived Fuel), ami hulladékként alternatív tüzelőanyag és az SRF (Solid Recovered Fuel), ami minősített szilárd újrahasznosítható tüzelőanyag. Ma ezt csak néhány helyen alkalmazzák, mivel a technológia terméke nehezen és csak ráfizetéssel értékesíthető. Az RDF/SRF beltartalma bizonytalan, egyaránt tartalmazhat patogén szervezeteket, mérgeket, illetőleg bármit, amit „szemétre” került.

Összességében szárazanyagra átszámítva is jelentős (évente 750 000 t/év) tömegről van szó. Ez a hulladék tömeg nem kevesebb, mint 14 PJ energiát hordoz. A javasolt már működő technológia és berendezés elsődlegesen e két hulladéktípus ártalmatlanítására alkalmas. Az ártalmatlanítás mellett – mivel nem használ fosszilis energiahordozót – a hulladékban lévő bruttó energia 60% felhasználható energiaként is megjelenik.

## E hulladékok jelenlegi ártalmatlanításának (hasznosításának) helyzete (RDF - refuse derived fuel)

A szennyvíziszapra vonatkozóan van olyan irányzat, amely szerint az a talajerő viszszapótlásra változatlan formában, vagy komposztként feldolgozva hasznosítható, illetve rothasztással való ártalmatlanítás (véleményünk szerint ez csak energia kinyerés) után a fermentációs maradvány is hasonló módon használható fel.

Az utóbbi időben találoztunk olyan törekvéssel, hogy a települési szilárd hulladék visszamaradó szerves anyagát is hasonló módon hasznosítsuk (Az utóbbira jelenleg a jogszabályok nem adnak lehetőséget). A mi véleményünk szerint ezek az anyagok a környezetre nézve, jelentős kockázatot jelentenek, szennyeznek azt. Indoklásunk:

- A szennyvíziszapban lévő hasznosnak vélt anyagok vízben nem oldhatók, (a vízben oldhatatlanná tételt hivatott biztosítani az egész szennyvíztisztítás) így a növények számára azok nem, vagy csak nagyon korlátozottan vehetőek fel.

- Mindkét hulladéktípust tekintve, sem a komposztálás sem a rothasztás, nem semmisíti meg a patogén szervezetek spóráit, így nem küszöbölik ki a fertőzés veszélyt.
- A komposztálás, vagy rothasztás során a nehézfémek változatlanul ott maradnak. Ezeket a növények vagy felveszik, akkor bekerülnek a táplálékláncba, vagy kimosódva a talajból az élővizekbe jutva fertőzik azokat (vesd össze a szinte hetente előforduló ismeretlen eredetű ivóvíz szennyeződéssel).
- Mindenki által ismert, hogy a gyógyszer, illetve hormonkészítmények hulladékban (szennyvízben) előforduló mennyisége növekszik. Ezek egyáltalán nem semmisülnek meg. (Néhány gyógyszerre – fájdalomcsillapítókra - vonatkozóan van ugyan nagyon kevés számú vizsgálat, de az antibiotikumokra vonatkozóan egyáltalán nincsen.)
- A szermaradványok és mérgek is változatlanul a maradványokban maradnak.
- A komposztálás – különösen annak nyílt-prizmás formája – igen nagy és ellenőrizetlen ÜHG kibocsátással jár (üvegház-hatás).

A szennyvíziszap, illetve a szennyvíziszapból készült termékek forgalmazói számos tanulmányban bizonyították a készítmény mezőgazdasági felhasználásából származó termésmenvelő hatást. Ehhez csak egyetlen megjegyzésünk van. A szennyvíziszap komposztálása során legalább fele mennyiségben adalék anyag (zöld hulladék, szalma, riolit, alginit, tőzeg stb.) Nem tudunk olyan kísérletről, ahol a kontroll parcellák a komposzt-hoz adott adalékanyagokkal kezelték lettek volna. A szennyvíziszap valós termésmenvelő hatása ugyanis szerintünk, csak így lenne bizonyítható.

Ma a szennyvíziszap, illetve az ebből készített termékek felhasználásától a mezőgazdasági termelők – szerintünk indokoltan – idegenkednek. A mezőgazdasági felhasználásra vonatkozó jelenleg érvényes szabályok számos olyan kitélet tartalmaznak, amelyek (helyesen) nehezítik ezt. Tapasztalható erőteljes lobby-törekvés ezek liberalizálására. Szerintünk nagy hiba volna e törekvéseknek teret engedni.

A települési szilárd hulladékból származó szerves eredetű hulladék, döntő többsége, valamilyen kezeléssel, vagy a nélkül a hulladéklerakókba kerül (a hazai hulladékégető kapacitás nem elégséges ennek fogadására). Ez a hulladéklerakókban „időzített bombát” is jelenthet, mivel ismeretlen és ellenőrizhetetlen kémiai és biológiai folyamatok indulhatnak meg. Mindezek alapján úgy látjuk, hogy a jelzett hulladéktípusok megbízható ártalmatlanítása, csak termikusan lehetséges.

### **Termikus ártalmatlanítás - égetés**

A hulladékégetésre – mivel az, egy zárt rendszer és helyhez (berendezéshez) köthető folyamat – nagyon szigorú szabályok vannak érvényben. Így:

- Az égéstér hőmérsékletének állandóan 800 – 850 °C -nak kell lennie.
- Legalább 2 másodpercig a füstgázt 900-950 °C -on utóégetni kell.
- A füstgáz összetétele – károsanyag-tartalma – szigorúan meghatározott és állandóan ellenőrzött.

Evidenciaként kezeljük, hogy termikus ártalmatlanító műről csak akkor beszélhetünk, ha a berendezés maradéktalanul biztosítani tudja a szabályok és a kibocsátásra vonatkozó határértékek betartását.

Az égetés tulajdonképpen oxidáció, melynek során az oxidok mellett hőenergia keletkezik, az éghetetlen (nem oxidálható) anyagok pedig hamuként maradnak vissza. A hamu mennyisége általában az eredeti szárazanyag tömeg 20%-át nem haladja meg, így lerakandó hulladék mennyiséget ez az eljárás csökkenti leghatékonyabban.

A klasszikus és ma meglévő hulladékégetők mindegyike az égetésre vonatkozó előírásokat úgy tudja teljesíteni, hogy az égetéshez fosszilis energiahordozókat is felhasznál. Ezek általában valamilyen központi helyen létesülnek, ahova az ártalmatlanítandó hulladékot oda kell szállítani, ezáltal is növelve az ÜHG-t. Az ártalmatlanítást szolgáltatásként végzik. (Fizetni kell a hulladék leadásáért.)

### **A javasolt – már működő – termikus ártalmatlanító rendszer<sup>1</sup>**

A javasolt hulladékártalmatlanító rendszer lényegében egy speciális égetőmű. Speciális, mert sok tekintetben eltér a hagyományos hulladékégető művektől:

- a rendszer arra készült, hogy a *hulladéktulajdonos a keletkező hulladék ártalmatlanítását maga végezhesse* el, ezzel megtakaríthatja az ártalmatlanítási szolgáltatások költségeit, tehát valóságos rezsicsökkentő,
- a rendszert a hulladék keletkezési helyére telepítjük, egyrészt jelentős szállítási költséget lehet megtakarítani, és ami ennél lényegesebb;
- kiküszöbölhető mindaz a kockázat (környezetszennyezési és egészségügyi) amelyet a hulladék szállítása jelent,
- a rendszer (berendezés és technológia) közvetlenül kapcsolható a hulladék keletkezési helyén alkalmazott, meglévő technológiához (szennyvíztisztító, vagy hulladékgyűjtő és feldolgozó) így azzal, hogy a hulladék azonnal ártalmatlanítható, (nem kell tárolni illetve kezelni) jelentős környezetkárosításnak vehetjük elejét. (szaghatás, káros anyag kibocsátás stb.)
- az ártalmatlanítás során energia keletkezik, tehát új termék áll aló, annak felhasználásával további költségcsökkentést, vagy értékesítése esetén árbevételt realizálhat a hulladék tulajdonos,
- a technológia fosszilis energiahordozót nem használ fel az ártalmatlanításhoz, így a keletkező energia „zöld energiának” minősül, így az alkalmazás ÜHG kibocsátás csökkenést is jelenthet.

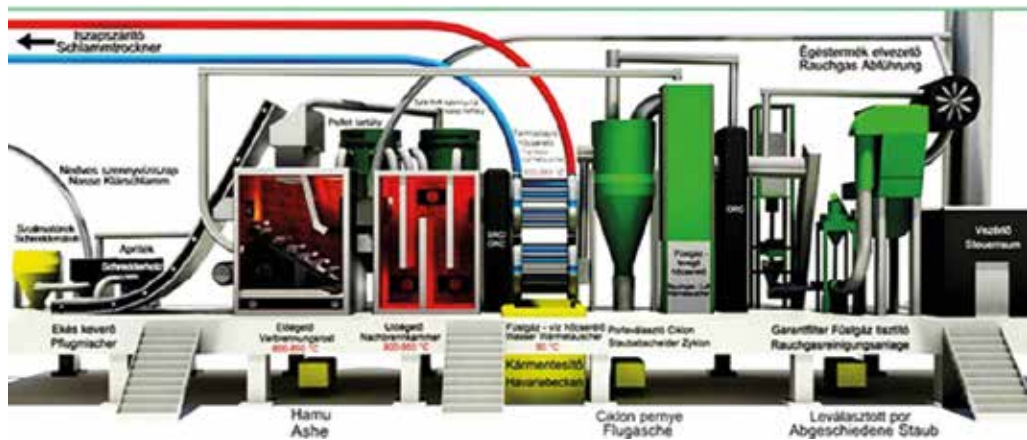
### **A technológia rövid leírása**

A rendszer alkalmas minden olyan szerves eredetű hulladék és hulladékkeverék ártalmatlanítására, amelynek szárazanyag tartalma meghaladja az 50%-ot és teljes tömegre vetített fűtőértéke eléri a 7 MJ/kg-ot. Így a lehetséges fűtőanyagai: a szennyvíziszap, szennyvíziszap rothasztás (biogáz előállítás) maradványa, települési szilárd hulladék szerves, másként már nem hasznosítható része (RDF stabilát), illetve ezek keverékei. A technológia fő elemeinek elvi vázlatát a 2. ábra mutatja be.

*A rendszer alapelemei:* Az adagoló berendezés, előégető, utóégető, füstgáz tisztító. Az adagoló berendezés közvetlenül (csövön) kapcsolódik a víztelenítő és szárító berendezéshez, így a hulladék zárt rendszeren keresztül jut az égetőműbe. A füstgáz tisztító<sup>2</sup>

1. A rendszert a BIOFIVE Zrt. fejlesztette ki és Eger város szennyvíztisztító telepén alkalmazza

2. A füstgáz tisztító egységet együttműködés keretében az ENTECCO AG biztosította



2. ábra. A technológia fő elemeinek elvi vázlatja

biztosítja az Európában legszigorúbb – német – előírás szerinti emissziós értékeket. A keletkező energia a szükségletnek megfelelő teljesítményű és fajtájú hőcserélők beépítésével nyerhető ki és használható fel. A rendszerbe beépíthető olyan piacon kapható berendezés, Organic Rankine Cycle (ORC), amely a keletkező hőenergiából elektromos áramot előállít. Ez az összes szolgáltatott energia 15-20%-át érheti el. A rendszer alaptípusának hő teljesítménye 1,3-2 MW. Ebből előállítható elektromos áram 250-300 kWh. A rendszer teljes terület igénye maximum 1 000 m<sup>2</sup>.

Az előégető egy speciális kialakítású mozgólépcsős égetőtér (bejelentett szabadalom és elfogadott használati mintaoltalom). Az előégető „felfűtése” (indításkor) faaprítékkal és keményfa pellettel történik. A felfűtést követően erre nincsen szükség. Ha bármilyen ok miatt – mégis - az előégető hőmérséklete a megadott érték (800 °C) alá esne, úgy a vezérlő berendezés a hulladékadagolást leállítja, és újra indítja a faaprítékkal és pellettel való felfűtést.

Az utóégető méretezése és annak kialakítása biztosítja a füstgáz 2,5 másodpercig való benntartózkodását. Az utóégető tér 950 °C hőmérsékletét az oda beépített pellet égők biztosítják, amelyek működését a vezérlő rendszer felügyeli.

A rendszer végén a füstgáz tisztító berendezés csatlakozik. Az utóégető és a füstgáz tisztító között vannak elhelyezve azok az igényeknek megfelelő teljesítményű és típusú hőcserélők, amelyek egyrészt lehetővé teszik a keletkező energia „kinyerését”, másrészt biztosítják, hogy a füstgáz a tisztítóba már az ott megengedett hőmérséklettel (130-160 °C) lépjen be.

### A termikus ártalmatlanító rendszer üzemeltetésének eddigi tapasztalatai

A rendszert az jelenleg az egeri szennyvíztisztító telepen üzemel prototípusként. Ez a berendezés most kizárólag szennyvíziszapot éget, teljesítménye 1,4 MW. Egerben korábban létesítettek egy iszapszárító berendezést, amelynek teljesítménye 200 kg/h 95%-szárazanyag tartalmú iszap. A szárító beállításának az volt a célja, hogy segítségével csökkentik a lerakásra kerülő szennyvíziszap tömegét így lerakási díjat takarítanak meg. A szárító berendezés energia igénye óránként 115 kWh elektromos áram és 123 m<sup>3</sup>

földgáz, tehát szárított iszap energia költsége 48 000 Ft. Tekintettel arra, hogy 1t. szárított szennyvíziszap 5 t víztelenített iszaphól állítható elő és lerakási illeték + kezelési díj minimálisan 14 000 Ft/t – így ez gazdaságosság szempontjából helyes beruházás volt (1. táblázat).

1. táblázat. Megtakarítás Egerben a termikus szennyvíziszap ártalmatlanító rendszer üzemeltetésével

<b>Eger esetében számítható megtakarítás</b>		
<b>Megnevezés</b>	<b>Mennyiség</b>	<b>Ft/év</b>
Földgáz kiváltás (m <sup>3</sup> /85 Ft)	1 033 200	87 822 000
Lerakási díjmegtakarítás (t/14000 Ft)	2 770	38 778 172
CO2 megtakarítás t/3€	2 900	2 610 000
Szállítási költség 100 km t/200 Ft /	2770	55 400 000
<b>Összesen</b>		<b>184 610 172</b>
Később elektromos áram (kWh/40 Ft)	966 000	38 640 000
<b>Összes megtakarítás Ft</b>		<b>223 250 172</b>

Berendezésünket jelenleg úgy üzemeltetjük, hogy a mechanikailag víztelenített (20% szárazanyag tartalmú és a szárított (95% szárazanyag tartalmú) szennyvíziszapot 60-40% arányban keverjük. A keletkező energiát jelenleg a szárító berendezés hőigényének kiváltására kívánjuk felhasználni. A későbbiekben tervezzük az ORC berendezés alkalmazását, amikor már ki tudjuk váltani a szárító berendezés elektromos energia igényét is. Számításaink szerint Eger esetében a reálisan elérhető megtakarításokat az 1. táblázat tartalmazza. Az eddigi tapasztalatok szerint a hamu mennyisége a szárazanyag 15%-a. Az ártalmatlanítás során egy évre vetítve 415 t hamu keletkezése várható.

A vizsgálatok szerint a szennyvíziszap monoégetéséből származó hamunak 5-6% foszfor tartalma van. A foszfor mellett még jelentős a hamu esszenciális fém tartalma is (Zn, Cu, St, stb.) Szabadalmi bejelentés (és kifejlesztés alatt) áll az a rendszerbe integrálható berendezés, amely hamu teljes ártalmatlanítását, illetve a foszfor kinyerését oldja meg. Ezzel, illetve az ártalmatlanított hamu műtrágya alapanyagként való értékesítésével további árbevétel érhető el.

Figyelembe véve, hogy a teljes berendezés teljes bekerülési költsége (ORC-vel együtt) 1,5 milliárd Ft-ra tehető, valamint azt is, hogy jelenleg még nem becsülhető meg pontosan az üzemeltetési költségek nagysága. Biztonságosan állítható, hogy a beruházás megtérülési ideje támogatás nélkül sem hosszabb 8 évnél.

Mint korábban már említettük a berendezésben égethető: víztelenített szennyvíziszap és RDF/SRF, valamint szennyvíziszap fermentációs maradvány és RDF/SRF bármilyen arányú keveréke, amennyiben a keverék szárazanyag tartalma eléri az 50%-ot a teljes tömegre vetített fűtőértéke pedig a 7 MJ/kg-ot. Így:

- Szennyvíziszap monoégetés esetén az ártalmatlanítható/hasznosítható mennyiség évente 3400 t szárazanyagot tartalmazó szennyvíziszap, amely a statisztika szerint 130 -150 000 lakosú város éves mennyiségének felel meg.



- Szennyvíziszap rothasztás esetén fermentációs maradvány mono égetéssel már 6 200 t szárazanyagot tartalmazó szennyvíziszap ártalmatlanítható, amely statisztika szerint 250 000 lakosú város teljes szennyvíziszapjának teljes ártalmatlanítását jelenti.
- Kizárólag RDF/SRF felhasználásával megoldható egy 50-55 000 lakosú település teljes települési szilárd hulladékának ártalmatlanítása oldható meg.

## KÖVETKEZTETÉSEK ÉS JAVASLATOK

A rendszer kifejlesztésében a BIOFIVE Zrt.-n kívül számos hazai és külföldi egyetem vett részt. Ma már az égetés mikéntjére vonatkozóan megbízható tapasztalatokkal rendelkezünk. A berendezés iránt már vannak hazai, és külföldi érdeklődők. Amint fentebb már írtuk, a rendszer alkalmazása esetén számottevő költségmegtakarítás, (vagy árbevétel) érhető el.

A magunk részéről a legfontosabbnak azonban azt tartjuk, hogy a rendszer használatával nagy tömegű, és jelentős környezeti kockázatot hordozó hulladék biztonságos ártalmatlanítása oldható meg, még pedig gazdaságosan. Ezzel úgy véljük, hozzájárulhatunk a klímaváltozás lassításához, szennyezés-mentes élelmiszer, és ivóvíz biztosításához, ezzel a fejlődés fenntarthatóságához.

Magyarország fosszilis energiahordozó készlete csekély, ezért fontos lenne számunkra a megújuló energia előállítása. Ebben jelentős szerep juthat a hulladékok hasznosításának. A folyamatosan keletkező és begyűjtött kockázatot jelentő szerves hulladékok (szennyvíziszap, kommunális hulladék szerves része) számottevő energiát hordoznak, de tartalmaznak környezeti kockázatot jelentő (levegő, talaj és vízbázist szennyező) anyagokat is. Ezek az anyagok, illetve a kommunális hulladék megbízhatóan csak magas hőmérsékleten, termikusan ártalmatlaníthatók, egyidejűleg a hulladékban lévő összes energia tartalom kinyerhető. A zárt és szabályozott termikus ártalmatlanító technológia alkalmazása során nyert energiával jelentős mennyiségű fosszilis energiahordozó váltható ki, ami egyszerre szolgálja a fenntartható energiagazdálkodást, az üvegház hatás csökkenését és a levegő, talaj, vízszennyezés megakadályozását is. Ezzel javíthatók a települések katasztrófa és közegészségügyi kockázatai, megteremthetők a rezsicsökkentés technikai feltételei, további előnye a hozzáadott értékek, az exportképes technológiák, valamint az új munkahelyek megteremtésének lehetősége is.

## PROPOSAL FOR THE SAFE DISPOSAL AND UTILIZATION OF ORGANIC WASTES POSING ENVIRONMENTAL RISK

Gábor Garamszegi<sup>1</sup>, József Tóth<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *BIOFIVE Kazánfejlesztő, Gyártó és Üzemeltető Zrt.,  
8975 Szentgyörgyvölgy, Kossuth u. 34.*

E-mail: *drgaramszegi@gmail.com*

<sup>2</sup> *Biomassza Termékpálya Szövetség, 1085 Budapest, Baross u. 22-26.*

E-mail: *toth.jozsef@bitesz.hu.*

The climate change endangers the meet a claim of the fluent increasing population, which is speeded up by environmental damage caused by waste. Fundamental task is the stopping the deleterious effect of risky waste in our study we suggest such a method for the disposal of the causing risk organic waste which produce even an available energy under the disposal. The suggested technology is suitable for every organic origin waste (because of it causes environmental risk) disposal, which the dry-substance contents at least 50%. It's energy content outnumbered the 7MJ/kg (regarding the whole mass) It doesn't use fossil energy resources. The system can set up on the place where the waste is, that's why there is no cost of transport and free from risks. The burner fulfils every conditions relating to the burning of the waste. The system (the burner and technology) can unit directly with the existing organic waste processor and user technology, considering the expectable historical costs comparing with the save of available disposal cost by applying it, furthermore the relating income, which results from the realization of the produces technology or in case of using for own purposes the saving of the energy's cost: the rate of return: 8 years.





# LIGNIMIX - A SZENNYVÍZISZAPOK BÚZTELENÍTÉSE ÉS STABILIZÁLÁSA LIGNITTEL

Stadler János

*E-mail: stadler.dr-online.hu*

## ÖSSZEFOGLALÁS

A Lignimix eljárás a kommunális szennyvizek tisztítása után maradó nyers szennyvíziszapot lignit örleménnyel ütközéses nyírásnak (turmixolás) teszi ki, a Kavatron nedvesőrítő berendezésben. A Lignimix kezelés végleges megoldást ad az iszapkezelésben, u.i. a keveréssel kialakuló szuszpenzióknak végleg elmegy a bűze; a kiszáradással az iszap gyakorlatilag dezinficiálódik, mivel a fertőző organizmusok 2-4 nagyságrenddel lecsökkennek; a beszáradással/szárítással stabilizált szénanyag jön létre, ami szénként elégethető el, nem iszapként, emiatt fűtőértékével arányosan értékesíthető. A megfelelő engedélyezés után humuszpótló talajkondicionáló anyagként is hasznosítható. Az eljárás megkapta a magyar szabadalmat; az eljáráshoz rendelkezésre áll a Központi Statisztikai Hivatal termék minősítése. A Lignimix technológiát három szennyvíztelepen képződött iszap ártalmatlanítására, valamint egy állattartó telep hígrágyájának kezelésére próbálták ki sikeresen, üzemi körülmények között. Az égetéses és talajtani bevizsgálások, illetve természetesen tartamkísérletek egyértelműen bizonyították a kapott szuszpenziók előnyös tulajdonságait. A technológia folyamatos üzemszerű megvalósítása azonban mindeztől még nem történt meg.

## BEVEZETÉS

### **A szennyvíziszap kezelés fontos civilizációs követelmény**

A települések üzemeltetésért felelősek között egyetértés van tekintetben, hogy a víztisztítás két végterméke, a tisztított víz és a visszamaradó szennyvíziszap közül csak az a szennyvíziszap jelent problémát<sup>1</sup>. Hiszen, a kb. 2,5-5% szárazanyagot tartalmazó sötétszínű, bűzös, patogénokkal és nehézfémekkel terhelt - egyes helyeken veszélyesnek, másutt ha annak nem is, de akkor is erősen szennyezettnek tekintett - folyékony hulladék kezeletlenül hagyva további szennyező-forrás lehet, amit mindenképpen ártalmatlanítani kell.

A megoldások mára már elég széles skálán találhatók, a kijelölt helyen történő sima lerakástól a komposztáláson át az égetésig elég sokféle technológia alakult ki, de igazából megnyugtatónak egyik se tekinthető. A környezetileg legelfogadhatóbb még a komposztálás, amely azonban elég sok hátránnyal jár: az iszaphoz keverendő ún. struktúra-képző anyagok szállításának és hozzákeverésének jelentős energia és munkaerő igénye van, időt igényel az érlelés, majd sürgetően következik a terjedelmes komposzt-tömeg időben történő kijuttatása a földekre, mivel az anyag biológiailag degradálódhat, ezért ajánlatos azt az optimumhoz közeli fázisra időzíteni.

A lerakók veszélyforrások és persze előbb-utóbb mindig betelnek, az égetéssel pedig kárba mennek az iszapokban található értékes anyagok, főleg a 40-50%-ot elérő szer-

---

1. A következőkben kizárólag az iparilag nem szennyezett kommunális szennyvíziszapról lesz szó.

vesanyag, amelynek talajban hasznosulása pedig elsődleges környezetvédelmi, mezőgazdasági és egészségügyi érdek lenne.

A szennyvíziszap ártalmatlanításának a világban használatos eljárásai közül még a fejlett országokban elterjedtek sem tűnnek megnyugtatónak, pl. az USA-ban a sivatagos vidékekre szállítást és lerakást kultiválják, illetve sok helyütt egyszerűen beleeresztik az óceánba a szennyvíziszapokat. Németországban pedig egyértelműen az égetést írják elő a jogszabályok, ami így az iszapokban található hasznos anyagok megsemmisítéshez vezet.

Mindezek fényében kell értékelni azt a sokévtizedes fejlesztéssel hazánkban realizált eljárást, a szennyvíziszap és hígtrágya-kezelés azon egyszerű, gyors, környezetbarát és ugyanakkor *végleges megoldást* hozó technológiáját, amely az ütközéses nyírással történő, erőteljes lignites bekeverést valósítja meg, és amelynek összefoglaló neve Lignimix. Ami ténylegesen is a szó közsímet, hétköznapi értelmében vett „turmixolással” készül, ugyanis a szükséges nedvesörlés olyan erőteljes aprítást és homogenizálást valósít meg, amely gyökeresen átalakítja az iszapot, mégpedig úgy, hogy gyakorlatilag szénanyaggá alakítása megy végbe.

### A szennyvíziszapok lignites bekeverésének alapelemei

Az eljárást tulajdonképpen az az alap kutatás alapozta meg, amit Barna János még a hatvanas évek elején folytatott le a Bányászati Kutató Intézetben, amikor is vizes közegben erőteljes *ütközéses nyíró hatásnak* tett ki barnaszénport, és ezáltal sikerült homogén szuszpenziót képeznie. Az eljárást *szénpeptizálásnak* nevezte el. Miután kiderült, hogy ez a módszer széndúsításhoz nem használható, az eljárást szellemi termékénti értékesítésre felajánlották a NOVEX Találmányfejlesztő és Értékesítő Külkereskedelmi RT-nek, ahol témafelelősként kerültem a témával kapcsolatba még 1974-ben (működő referencia hiányában a találmánykénti külföldi értékesítés próbálkozásai nem hoztak sikert).

Az iparilag is hatékony aprítást és homogenizálást igazából a *Kavitron* nedvesörlő berendezés megjelenése tette lehetővé: ezt Nemes Sándor, a Tatabányai Szénbányák központi műhelyüzemének főmérnöke szerkesztette meg és kivitelezte, elsősorban műtrágya bekeveréséhez, majd megszervezte a sorozatgyártást is, az ott licencben gyártott Warman bányaszivattyúkra adapterként történt alkalmazással (ld. az 1. és 2. ábrát).



1. ábra. Kavitron fogazat



2. ábra. Kísérleti Kavitron berendezés

A berendezés az ütközéses nyíráshoz a szivattyúban egyébként káros hatású kavitáció jelenségét használja ki oly módon, hogy az egymáshoz elég közel elhelyezett fogazat (ld. az 1. ábrát) nagysebességű forgatása mellett a tulajdonképpeni aprítás jelentős részét a kavitáció hatására képződő vákuum végzi el<sup>2</sup>. A szénpeptizálásnak akkor azonban még nem voltak komolyabb felhasználási területei, csak amikor a szénanyag biztosítása érdekében a 70-es években jártam Visontán (ld. a 4. ábrát), akkor találkoztam ott a lignites meddőhányó rekultivációjával. Annak, hatására azonnal a lignites bekeverés és talajjavítás felé tereltem a fő felhasználási területet (ld. a 3. és 4. ábrát).



3. ábra. Lignit szállópor Bükkábrányban



4. ábra. Lignit szállópor Visontán

Mégpedig azért, mert a visontai külszíni lignitfejtés után maradó, teljes mértékben humusztartalom nélküli meddőhányókat a hetvenes évek elejétől a lignit beoltással és célzott műveléssel kialakított ún. kombinált rekultivációs eljárással tették termővé<sup>3</sup>, egy virágzó mezőgazdasági kultúrákat felvonultató gazdaság működésével. (a rekultivált területek zöld növényzettel mindmáig fennmaradtak).

Összekötetésbe kerültünk az MTA Talajtani és Agrokémiai Kutató Intézetével (TAKI), ahol az egyik munkatárs, Kazó Béla víz helyett az állattartó telepeken nagy mennyiségben képződő hígtrágyával történő keverést javasolta a szénpeptizáláshoz. A szennyvíziszap kezelés pedig úgy került a képbe, hogy a 70-es évek során felfigyeltem arra, hogy agrokémiai kutatók (pl. Vermes László) felvetették a szennyvíziszapok talajtani hasznosítását ezért arra gondoltam, hogy annak homogenizálására előnyös lehetne a Kavitronnal történő ütközéses nyírás szénporral. Így a Kazó javasolta hígtrágya semlegesítés mellett logikusan merült fel a lignites bekeverés a szennyvizek számára is – ezt az elvégzett próbakeverések azután teljes mértékben vissza is igazolták.

Mindebből az is látszik, hogy ennek az erőteljes keveréses eljárásnak mind a szellemi háttere, mind pedig a megvalósító gépi berendezések és alkalmazási know-how-k kizárólag magyar kutatóktól származnak, ami nagyon ritka egy ilyen fontos területen.

### A LIGNIMIX technológia kialakulása és eredményei

Szervezésemben és közreműködésemmel a hetvenes évek vége felé három helyszínen történtek olyan fülüzemi szintű lignites keverések Kavitronnal (vízzel, szennyvízi-

2. A berendezést külön megrendelésre a Weir Warman angol cég még gyártja, főleg homogenizálásokhoz.

3. Oláh János és Szegi József szabadalma alapján.

szappal és hígtrágyával), amelyek célja elsősorban minél töményebb szervesanyag-tartalmú talajkondicionáló anyagok előállítása és talajba elhelyezése volt, ezek azonban különféle okok miatt a kilencvenes évekre lecsengtek.

Jómagam 2001-ben fordultam újra a téma felé és most már elsődlegesen a szennyvíziszapok kezelésére kezdeményeztem az eljárás megvalósítását. Saját szervezésben, 2003-ban sor került egy sikeres kipróbálás-sorozatra: szennyvíziszappal a miskolci MI-VIZ-ben (ld. az 5. ábrát), hígtrágyával pedig a felsőbabádi sertéstelepen (ld. a 6. ábrát) - a kapcsolódó vizsgálatokat a Miskolci Egyetemen végezték.



5. ábra. Keverési kísérlet Miskolcon



6. ábra. Keverési kísérlet Felsőbabádon

A lignites bekeverés üzemszerű technológiájának létrejöttében a legfontosabb szerepe azonban annak a GVOP pályázatnak volt, amelyet 2005-2006-ban a COMPAT Licencia kft. irányításával, egy hatos konzorcium összmunkájával sikerült végigvinni, ugyancsak a miskolci szennyvíztelepen (szennyvíziszappal) és a felsőbabádi sertéstelepen (hígtrágyával). A pályázaton kívül további sikeres anyagelőállítási és bevizsgálási kísérletek tudunk még realizálni Gyöngyösön, a dél-pesti szennyvíztelepen és a soltvadkerti víztisztító műnél is. Ezekben a lényegében üzemi körülmények között megvalósult anyagelőállítási kísérleteken kívül olyan anyagbevizsgálási és a szuszpenziók hatásmechanizmusát feltáró *talajtani vizsgálatokat* is magában foglalt a pályázat és a hozzá csatlakozó másik három helyszínen végzett kísérleti munka, amelynek bizonyító erejű, fontos eredmények köszönhetők<sup>4</sup>.

Így mindenekelőtt az eljárás lényege, tehát hogy a víztisztítás végén előálló, kb. 2,5-5%-os szárazanyag tartalmú *nyersiszapot* a *Kavitron* nedvesörlő berendezésben *lignitporral* erőteljes mechanikai keverésnek, ütközéses nyírásnak kell alávetni (többszöri visszajáratással), ami által mind a szennyvíziszap, mind pedig a lignit szemcsék dezagregálódnak (aprózódnak) és együttesen homogén szuszpenziót képeznek (ld. a 7. és 8. ábrát). A szuszpenzió azonnal elveszti szaghatásának nagy részét, majd a víztartalom 4/5-ének préseléssel történt víztelenítése után – a kiszáradással azonos ütemben – 2-5 nagyságrenddel csökken le benne a kórokozók száma.

4. Sikerült találni egy német együttműködő céget is, ahol a WARMAN szivattyúkra adaptált Kavitront gyártották volna, azonban ők nem tudtak érdeklődőket találni (nem folytattak kiterjedt piackutatás), így egy esetleges ottani együttműködés már nem került realizálási stádiumba.



7. ábra. Bekevert szuszpenzió



8. ábra. Kipréselt szuszpenzió

A kiszáradás után - amely a kezeletlen szennyvíziszapoktól eltérően természetes úton is gyorsan és egyenletesen következhet be (l. a 9. és 10. ábrát) a Kavitrónból kibocsátott komplex szuszpenzió teljes mértékben stabilizálódik, azaz nem rothad és nem változtatja a tulajdonságait. A szennyvíziszapra mindössze egy erdei avarhoz hasonlítható szag emlékeztet, azonban minden másban egy teljes mértékben szénnek tekinthető anyag képződik, amit a Miskolci Egyetem Eljárástechnikai Tanszéke 2005-ben elvégzett vizsgálatai igazoltak is.



9. ábra. Nedves szuszpenzió



10. ábra. Szikkadt szuszpenzió

## KÖVETKEZTETÉSEK ÉS JAVASLATOK

### Előnyök és hasznosítási lehetőségek

Az eddigi növényélettani és talajvédelmi kísérletek és azok vizsgálati eredményei olyan alkalmazási lehetőségeket tártak fel a lignites szuszpenzió-képzés számára, amely hatalmas jelentőségű lehet, mondhatni világ-viszonylatban.

A Talajtani és Agrokémia Kutató Intézet (TAKI) kétéves vizsgálata a GVOP 3.1.1 2004-05-AKF 0271 pályázat keretében egyrészt tenyészedény kísérletekre terjedt ki, másrészt kiscellás kukorica-termesztésre (többféle, eltérő típusú talajon), igen biztató eredménnyel (ld. a 11. ábrát és az 1. táblázatot).





11. ábra. Kukoricával beállított kísérlet

1. táblázat. A különböző kezelések hatása a kukorica terméseredményére %-ban (kontroll = 100 %)

		Hígtrágya lignit szuszpenzió %	Szennyvíziszap lignit szuszpenzió %
Örbottyán	50 kg össz. N/ha	112	105
	100 kg össz. N/ha	105	103
	200 kg össz. N/ha	125	107
Nagyhörcsök	50 kg össz. N/ha	107	98
	100 kg össz. N/ha	112	113
	200 kg össz. N/ha	136	120
Arnót	50 kg össz. N/ha	108	111
	100 kg össz. N/ha	119	112
	200 kg össz. N/ha	127	122

Sajnos, a kísérlet kényszerű felszámolása miatt a megfigyelést nem lehetett tovább folytatni, pedig valójában csak kb. 3-5 vegetációs periódus után állapítható meg, hogy az egyszerű szervestrágya hatáshoz képest milyen plusz előnnyel jár a talajba jutott anyagok *humifikálódása*.

A másik igencsak figyelemreméltó eredményt az Erdért püspökladányi kísérleti állomásán érték el, 100 literes dézsa-tenyészedényekben - talajként építési homokot használva - magról keltetett és nevelt *facsemeték* fejlődésének követésével és bevizsgálásával. Az eltérő fajtájú csemetéket és növekvő szuszpenziós adagokat összehasonlító kísérletet közel három éven keresztül tartották fenn, és már ez alatt is jelentős faanyag-növekményt és beltartalmi érték gyarapodást sikerült elérni, mind a lignit-szennyvíziszap, mind pedig a lignit-hígtrágya szuszpenziókkal. A talajként alkalmazott homok vizsgálata a facsemeték növekedésével összefüggésben biztató humifikálódást is mutatott (ld. a 12. és 13. ábrát valamint a 2. és a 3. táblázatot).



12. ábra. Püspökladányi facsometék (2006-08-24) 13. ábra. Facsometék (2007.10.16.)

2. táblázat. FAN (lignittel kezelt hígtrágya) növényminták jellemző paraméterei Püspökladányban

Paraméterek	Akác			Pusztaszil		
	kontroll	I. kezelés	III. kezelés	kontroll	I. kezelés	III. kezelés
Magasság (cm)	101,00	93,00	210,00	50,00	118,00	180,00
Gyökérnyak átmérő (mm)	10,97	11,69	26,52	5,65	10,54	17,19
Gyökérhossz (cm)	30,00	40,00	45,00	34,00	43,00	47,00
Gyökértömeg (g)	32,00	37,20	222,40	10,80	49,60	115,60

3. táblázat. MIX (lignittel kezelt szennyvíziszap) növényminták jellemző paraméterei Püspökladányban

Paraméterek	Akác			Pusztaszil		
	kontroll	I. kezelés	III. kezelés	kontroll	I. kezelés	III. kezelés
Magasság (cm)	101,00	183,00	240,00	120,00	120,00	118,00
Gyökérnyak átmérő (mm)	10,97	14,79	25,74	8,90	9,29	10,00
Gyökérhossz (cm)	30,00	42,00	60,00	34,00	35,00	68,00
Gyökértömeg (g)	32,00	81,40	195,90	49,10	101,80	90,60

A harmadik meggyőző bizonyítékot a gyöngyösi Károly Róbert Főiskola kutatóinak a „Zöldláng” pályázat keretében beállított összehasonlító vizsgálatai szolgáltatják: itt 2009-ben történt *négy különböző energetikai célra termesztett fafaj* csemetéjének energia-ültetvénykénti kiültetése kilenc különböző szennyvíziszapos talajkezelő anyag keverékkel kezelt talajba (ld. a 14. ábrát).

A fatömeg termelés tekintetében az 10m/m% lignittel kavitrnozott iszap egyike a legjobb eredményt produkáló keverékeknek (ld. a 4. táblázatot).





14. ábra. „Zöldláng” telepítések

4. táblázat. Talajkezelések hatása a hozamparaméterekre

Kezelőanyag	darab sűrűség (kg/100db)	tömeg (kg)	tőszám (db)	Meg-maradás (%)	hozam (tonna/ha)
2:1 komposzt	164	68	41	76,5	4,26
4:1 komposzt	173	65	37	69,3	4,08
2:1 rostálva	136	52	38	70,2	3,25
4:1 rostálva	118	49	41	76,2	3,06
4:1 szalma	151	61	41	75,0	3,85
5% lignit	145	52	36	66,2	3,27
10% lignit	152	63	41	76,4	3,95
műtrágya	139	50	36	66,7	3,14
komposzt	141	45	32	59,3	2,83
kontrol	159	48	30	55,6	3,01



15. ábra. Brikett Lignimix szuszpenzióból

A lignites komplex szuszpenzió azért jelent minőségi ugrást a szennyvíziszapok kezelésben, mert környezetileg már minden szempontból előnyös anyagnak számít, ugyanakkor épp olyan energiaforrás, mint bármely más, hasonló tulajdonságokkal bíró szénanyag (kitűnően brikettálható is ld. a 15. ábrát),). Ráadásul ez a kétféle célra történő hasznosítás nem kíván eltérő gyártási technológiát, mert elégséges egyetlen adalék, a lignitpor hozzáadagolása. Többet előny még, hogy a préseléses víztelenítés után a kiszáradt szuszpenziót mindenféle különleges előírás betartása nélkül lehet hosszú ideig tárolni, mivel nincs semmiféle sürgető körülmény a mielőbbi felhasználásra (mint pl. a komposztoknál).

A legjelentősebb előny azonban kétségtelenül a *szénné alakulás*, amellyel kikerülhetők a szennyvíziszap ártalmatlanításra megkívánt, főképp korlátozást jelentő előírások betartása. Itt kell megjegyezni, hogy a szénanyag kedvező talajtani hatásának felismeréséhez már eljutottak más kutatócsoportok is, azonban vagy faszénnel próbálkoztak<sup>5</sup>, vagy a zöldhulladékok elszenesítésével<sup>6</sup>, ami bonyolult, sok energiát igénylő és viszonylag lassú technológiákat igényel.

### A Lignimix szénként történő minősítése

Legalább 70%-os szárazanyag-tartalomra beszáradva a lignites szuszpenzió sem külső megjelenésében, sem elemzésileg *nem különbözik a dúsító szénanyagtól*, ami azért is logikus, mert egyrészt az iszap szárazanyag tartalmának 120-250%-át teszi ki a lignit, másrészt a lignitpor egyébként is nagyfokú adszorpciós tulajdonságát tovább fokozza az aprítás.

A kiszáradt szuszpenziós termék véglegesen stabilizálódik, azaz nem változtatja a konzisztenciáját. A lignithez hasonló módon higroszkópos tulajdonsággal bír, vízben nem oldódik, vagyis a létrejött komplex anyag vízzel szemben épp úgy viselkedik, mint a szénanyagok. Ennek mezőgazdasági szempontból az a jelentősége, hogy alkalmazásával megnövekszik a talaj vízvisszatartó képessége.

Mivel a hulladéknak számító szennyvíziszap lignitporral összedolgozva szénanyaggá változik, a létrejövő termék lényegében a *hulladékhasznosításon kívüli* elbírálás alá kerülhet. Amit az tesz lehetővé, hogy a terménynövelő anyagok engedélyezéséről, tárolásáról, forgalmazásáról és felhasználásáról szóló 36/2006. (V.18.) FVM rendelet I.sz. mellékletének függelékében, a 6.2. Savas hatású talajjavító anyagok és 6.3 Szerves talajjavító anyagok között *terménynövelő anyagként* szerepel a *lignitpor* is.

A szennyvíziszapból szénanyaggá átalakult terméket természetesen az egyes hasznosítóknál külön kell engedélyeztetni, ami azonban a technológiai fegyelem betartása esetén nem okozhat nehézséget. Miután már sikerült *termékszámot* szerezni a Központi Statisztikai Hivataltól *biológiai eredetű iszappal dúsított szén előállítására* megjelöléssel, az a jövőbeli felhasználóknak jelentős segítséget fog nyújtani a forgalmazási engedély megszerzéséhez.

Mind az égethetőségre, mind pedig a talajtani felhasználásra rendelkezésre állnak az illetékes kutatóhelyek szakmailag hiteles bevizsgálásai, amelyek egyértelműen igazolják a Lignimix eljárásból kikerülő lignit-iszap komplexek fent említett tulajdonságait. Az agrokémiai hatáson kívül külön kiemelendő, hogy a lignitnek köszönhetően a talajba bekerült ki-

5. Biochar – terra preta

6. REFERTIL

száradt szuszpenzió lényegében humuszként viselkedik, így a növények számára ahhoz hasonló tartamhatást mutat. Ez szembetűnően jelentős előny a facsemete telepítéseknél.

A talajtani-növényélettani kísérletek bizonyították, hogy a Lignimix eljárás a szennyvíziszapokkal egyező módon képes megoldani az állattartó telepeken jelentős mennyiségben képződő *hígtrágya* gyors, hatékony és környezetbarát feldolgozását is. Az elvégzett bevizsgálások (kukoricatermesztésnél) itt még valamivel kedvezőbb termésmenőkedeést is mutattak, mint az azonos feltételekkel alkalmazott szennyvíziszapoknál.

## Javaslat

Ha azt a kérdést kell megválaszolni, hogy mindezt miért nem sikerült eljutni az üzemszerű bevezetéshez, arra az általános válasz, hogy egyrészt minden innovációnál csak akkor történik meg az áttörés, ha az új technológiával vagy gyorsan és nagyot lehet keresni, vagy pedig komoly kár és/vagy hátrány előzhető meg általa. Tudjuk, a szennyvíziszap kezelésben egyik sem életszerű. Nem mellékes körülmény, hogy a főleg önkormányzati tulajdonban lévő tisztítóművek sorsa gyakran válik helyi csatározások tétjévé, és a felelős üzemeltetők elég óvatosan bánnak a pályázatokkal.

Az eddig történtek (illetve elmaradt fejlesztések) áttekintésének az a legfontosabb konklúziója, hogy a Lignimix technológia *folymatos, üzemszerű bevezetéséhez* most egy konkrétan erre a célra szervezett pályázatra lenne szükség, amelynek a szénként történő elismertetés lenne a legfontosabb célkitűzése. Ha ez sikerül, ahhoz nem lesz nehéz majd megfelelő dokumentációt produkálni, és akkor az jelentős – és tegyük hozzá: megérdemelt – előnyhöz juttathatja a Lignimix eljárást.

Az igény azért nem megalapozatlan, mert az ütközéses nyírással történő erőteljes beavatkozás a szennyezett iszapokhoz képest *új anyagminőséget* hoz létre. Mutatis mutandis: kinek jutna eszébe hulladékfeldolgozásnak minősíteni a fáról lehullott barackokat alapanyagként felhasználó barackpálinka főzést?

## IRODALOMJEGYZÉK

- GVOP 3.1.1-2004-05-AKF 0271/3.0 sz. projekt, 2006: A második mérőföldkőhöz kötött részletes szakmai beszámoló (végleges) a 2005. január 1. – 2006. november 30. közötti időszakra. Konzorciumvezető: Compat Licencia Kft., Budapest.
- ANTON, A., MTA Talajtani és Agrokémiai Kutató Intézete (TAKI), 2006. Szennyvíziszap és hígtrágya bűztelenítése és stabilizálása. A GVOP-3.1.1. 271/3.0 – a projekt keretében végzett munka összegzése végzett munka összegzése (kézirat).
- FLEIT, E., 2008. Szennyvíziszap lignites kezelése, az eddigi vizsgálatok áttekintése és értékelése. Tanulmány, megrendelő: Compat Licencia Kft.
- CSIHA, I., KESERŰ, Zs., 2008. Összefoglaló elemzés lignittel kezelt hígtrágya- és szennyvíziszap-szuszenziókkal beállított tenyészedény kísérlet eredményeiről. Erdészeti Tudományos Intézet Püspökladányi Kísérleti Állomás (kézirat).
- VÁROSGONDOZÁSI KFT. GYÖNGYÖS, 2011. Szennyvíziszap hatásai az energiaültetvényre és a talajra – „ZÖLDLÁNG” Kísérletek - tájékoztatás az igazgatóság részére (kézirat).
- STADLER J., 2013. Szennyvíziszapok végleges stabilizálása Lignimix eljárással. Víz- és Környezetvédelem 21(5):16-17.
- STADLER J., 2014. Lignimix. A leap in sludge treatment. Fuel or soil conditioner from municipal sludge. 4th International Symposium Re-Water. Braunschweig, November 6-7. 2013. <http://re-water-braunschweig.com/wp-content/uploads/stadle>

## LIGNIMIX – DEODORIZING AND STABILIZING OF SEWAGE SLUDGE WITH LIGNITE

János Stadler

*E-mail: stadler.dr-online.hu*

The Lignimix technology has been developed for stabilizing municipal sewage sludge, which is also suitable for liquid manure treatment. The main innovative idea of the process is that by wet grinding (shearing) with added carbonaceous minerals (lignite or brown coal) the municipal sewage sludge (or liquid manure) is subjected to a radical mechano-chemical impingement. As a result, the sludge becomes a stable suspension. So far medium scale operating experiments with the wet grinding equipment: Kavatron have been completed, but continuous large scale operation has not yet been implemented. Unlike composting, this wet-grinding method is capable of processing large quantities of municipal sewage sludge within comparatively short time in the framework of a well-defined and safe mechano-chemical technology. A stable suspension is formed having soil like odor without any sewage sludge smell and has an unlimited storage life. Dewatering becomes more efficient, drying takes place faster, and the dried final product (70% or more solid substance) is grits-like. During the process pathogen levels decrease so significantly that the dried suspension becomes safe and thus can be registered as a product. Due to its high organic material content (40% to 45%) it is easily utilizable to both power generation and soil improvement applications, so instead of considering the stabilized sludge as a waste the final Lignimix product can be regarded as coal suitable for *soil conditioning material*.



# THE INCINERATED SEWAGE SLUDGE AS A PHOSPHORUS SOURCE

Elżbieta Bezak-Mazur <sup>1</sup>, Renata Stoińska <sup>1</sup>

*Kielce University of Technology, Faculty of Environmental, Geomatic and Energy Engineering, Department of Water Supply and Sewage Technology, al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 7, 25-314 Kielce, Poland  
e-mail: ebezak@tu.kielce.pl*

## SUMMARY

The research paper discusses how the ashes derived from the thermal treatment of sewage sludge can be utilized as a source of phosphorus. Technologies of phosphorus recovery from ashes have been briefly reviewed. The presented solutions of phosphorus recovery from ashes require relatively extreme conditions (high temperature, strong reagents) and unconventional technological systems. Moreover, phosphorus obtained in those processes takes the form of either sparingly soluble struvite or phosphoric acid. The recovered phosphorus is to be used as a fertilizer; therefore its form should be accessible by plants. Therefore the authors propose their own method of phosphorus recovery using the procedure of phosphorus speciation analysis according to Golterman. The advantage of this approach is the isolation of phosphorus in the mobile form directly accessible by plants. The obtained fertilizer contains only trace amount of heavy metals and can be directly used as liquid nourishment. The process proposed by the authors is conducted at room temperature using non-toxic chemical reagents.

## INTRODUCTION

Phosphorus is a key and indispensable element, essential for the proper functioning of every organism. It is a component of e.g. a molecule of adenosine triphosphate (ATP), which plays a fundamental role in the transmission and storage of energy in every living organism (Bezak et al., 2013). The presence of phosphorus in the early stages of plant development ensures proper root development and thus provides resistance to both drought and a shortage of nutrients in the later development (Ciereszko, 2000).

Therefore it is important to maintain a proper mineral nutrition of plants through the use of fertilizers. According to the forecasts of the International Fertilizer Manufacturers Association (IFA) the reserves of natural phosphorus deposits may run out within 60-240 years (Steén, 2004). This estimation may be affected by the birth rate, because the increasing world population will generate a growing crop production and consequently an increase in the demand for fertilizers. Therefore alternative phosphorus sources should be sought. Phosphorus can be recovered from sewage, sewage sludge and ash obtained from its combustion. The efficiency of phosphorus recovery from sewage is approximately 40 to 50%, whereas in the case of sludge and ashes it may be as high as 90% (Cornel et al., 2009). Modern, integrated sewage treatment plants have contributed to the improved quality of the purified effluent discharged into the environment, but this type of plant also generates significant amounts of sludge. Therefore, new technologies are being developed, based on the recovery of phosphorus from the ashes formed in

sewage sludge incineration. Sewage sludge incineration at 800-900°C causes the oxidation of phosphorus to  $P_2O_5$  and the elimination of organic pollutants. Unfortunately, the disadvantage of this process is the presence of considerable amounts of heavy metals in the final product. The presence of those metals in the ashes limits their direct application in agriculture. Hence, technologies of thermochemical recovery of phosphorus with the removal of heavy metals have been developed.

One example of thermochemical recovery of phosphorus is the ASH DEC process in which ashes from the incineration of sewage sludge are subjected to thermal treatment to remove the heavy metals (Nieminen, 2010). The product of the ASH DEC process is a granulate containing more than 10% of  $P_2O_5$ . This process consists of three stages (Figure 1). The first stage involves mixing the ashes with alkali metal chlorides (typically  $CaCl_2$ ,  $KCl$ ,  $MgCl_2$ ) and fillers (finely ground carbon, alumina, milled sewage sludge, ground waste paper, lime). The mixture is granulated. It should be uniform and contain about 55 to 90% of ash, 5 to 40% of the metal chlorides and 1 to 50% of the filler.

In the next stage the granules are subjected to a temperature of 1000°C for 30 minutes to evaporate the heavy metal chlorides. The last stage consists in the production of a fertilizer which is adapted to the needs of agriculture, thus the granules rich in phosphorus can be further enriched with phosphates as well as nitrogen, potassium and magnesium. The final product is sold under the tradename of PhosKraft.

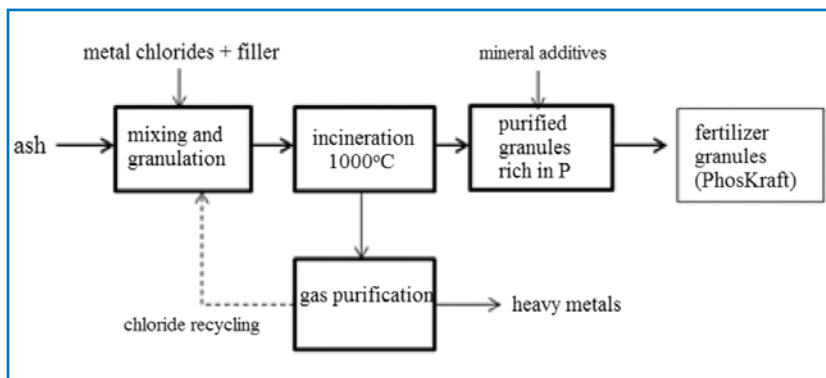


Figure 1. Diagram of the ASH DEC process (Nieminen, 2010; Herman, 2009).

Another example of a thermochemical treatment of sludge is the BioCon process (Svensson, 2000), which consists of three stages: sludge drying and incineration and ion exchange (Figure 2). Sewage sludge is incinerated at a temperature of about 850°C and then the resulting ash is mixed with sulfuric acid (VI). The mixture is passed through a series of ion exchangers. During the exchange, the following fractions are obtained:  $FeCl_3$ ,  $KHSO_4$ ,  $H_3PO_4$ , and the chlorides of the remaining metals. The application of ion exchange allows the removal of valuable components in the respective stages and a significant recovery of phosphorus (60%) in the form of phosphoric acid.

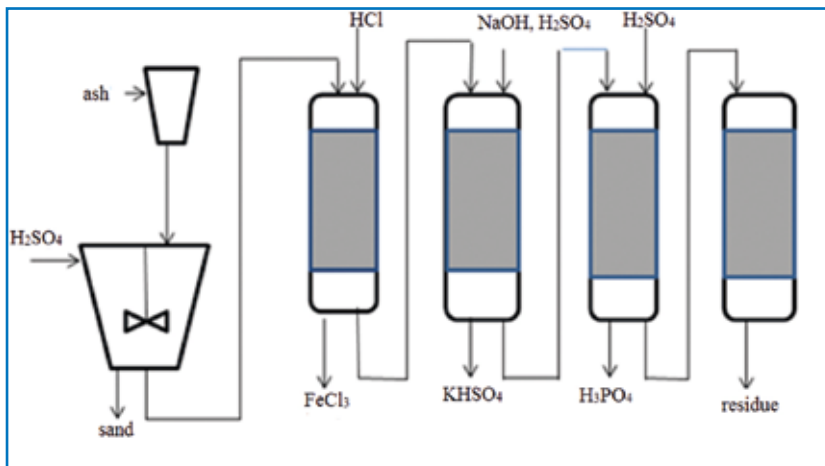


Figure 2. Diagram of the BioCon process (Svensson, 2000).

The Sephos process was developed at the Technical University in Darmstadt, Germany and is based on the recovery of phosphorus from the ashes coming from a sewage treatment plant which applies aluminum salts to precipitate phosphate into the activated sludge chamber (simultaneous precipitation) (Nieminen, 2010). The ash is treated with a solution of sulfuric acid to reduce the pH below 1.5, because such an environment provides the conditions for the dissolution of most heavy metals (Figure 3). The insolubles are removed from the mixture and the pH is gradually increased with sodium hydroxide to pH 3.5. That leads to the precipitation of aluminum phosphate. The resulting salt is removed and can be used for the production of phosphoric acid in an electrochemical process. Due to high aluminum content the phosphorus in the Sephos process is obtained in the form of calcium phosphate. In the advanced SEPHOS process (Herman, 2009) the final product of the basic version (principally  $\text{AlPO}_4$ ) is treated with a solution of a base to raise the pH to the range of 12-14. In such an environment, the aluminum phosphate is dissolved while the heavy metals become precipitated and separated from the rest of the mixture. Then the calcium ions are introduced into the reactor to precipitate phosphate and the aluminum-rich liquid can be reused in the sewage treatment.

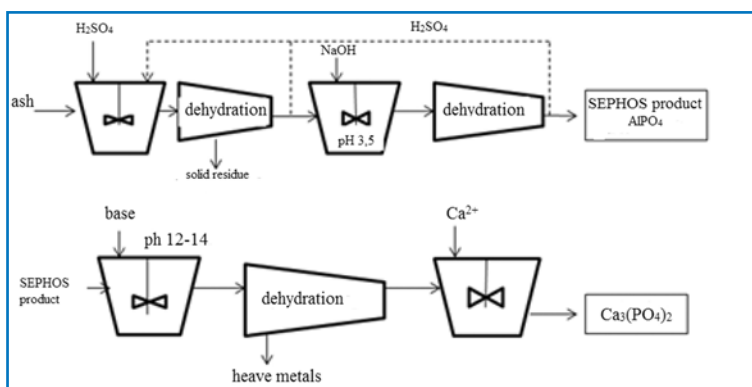


Figure 3. Diagram of the Sephos process (Nieminen, 2010).



In the PASH process (Nieminen, 2010) phosphorus is recovered as calcium phosphate or struvite from the ash after the incineration of sewage sludge and waste bones. In this process, the ash is treated with a 8% solution of hydrochloric acid for 1 hour at 35-40 °C (Figure 4). Acid leaching results in dissolved phosphates and heavy metals. Then, the insoluble residues are separated and the filtrate containing phosphorus, calcium and compounds of metals is subjected to extraction with solutions of tributyl phosphate (TBP) and mixtures of tertiary amines C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub> (Alamine 336). During extraction there is a reduction in the concentrations of heavy metals by more than 95% and iron by 99%. The final step is the precipitation of phosphates in the form of struvite or calcium phosphate. Montag and Pinnekamp proposed the precipitation of calcium phosphate in an environment with the pH of 3.3 - 3.6 in which the phosphorus content amounted to 16%.

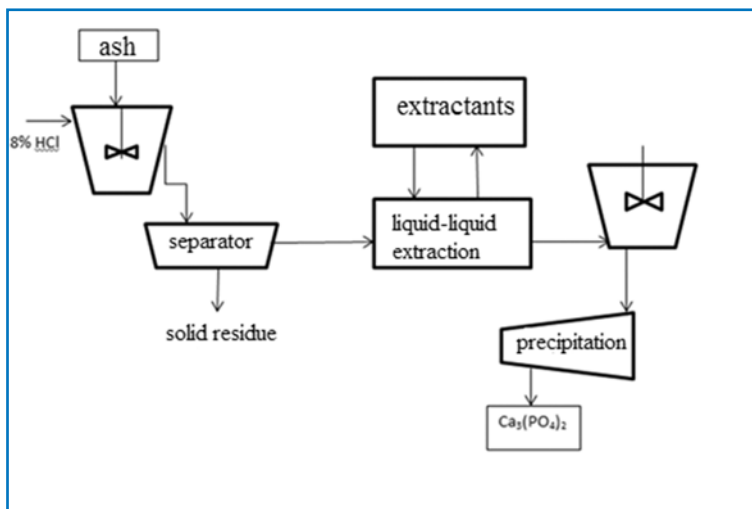


Figure 4. Diagram of the PASH process (Herman, 2009)

The presented above technologies of the phosphorus recovery from ashes after their thermal treatment require fairly drastic conditions (high temperature, strong reagents) and unconventional technological systems. Furthermore, in these processes phosphorus is recovered either as sparingly soluble struvite or phosphoric acid. Since the recovered phosphorus is to be used as a fertilizer, its form should be accessible by plants. In the authors' opinion, the recovery of phosphorus requires a different approach. The application of speciation analysis provides new opportunities in this field.

This analysis is based on the procedures that permit identifying the forms of an element and their quantitative determination in the tested object. Reference sources present several methods of phosphorus speciation which use sequential extraction. Sequential analysis is based on the isolation of different fractions of phosphorus by the sequential application of solvents with an increasing extraction force. While phosphorus speciation analysis was originally used to study soils and bottom sediments, in recent years it is also applied in the analysis of sewage sludge. A novel speciation method was proposed in 1977 by Goltermann (Table 1). This method involved using chelate reagents (Na-ED-

TA and Ca-EDTA) and solutions of  $H_2SO_4$  i NaOH in the analysis. The use of chelate reagents allows to shorten the time of fractionation and prevents a change in pH and hence stops hydrolysis and phosphate dissolution. This combination of extractants permitted to isolate the forms of inorganic phosphorus (extracted by Na-EDTA and Ca-EDTA) and organic forms (extracted using solutions of NaOH and  $H_2SO_4$ ). According to Golterman the phosphorus adsorbed on the surface of the deposit particles (i.e. the Ca-EDTA and the Na-EDTA fractions) represents the speciation form with the highest bioavailability.

Table 1. Diagram of sequential extraction of phosphorus by Golterman

Stage	Extraction conditions	Fraction
1	0.05 M Ca-EDTA, 4 h	Phosphorus associated with oxides and iron, aluminum and manganese hydroxides
2	0.1 M Na-EDTA, 18 h	Phosphorus associated with carbonates
3	0.5 M $H_2SO_4$ , 2 h	Phosphorus found in soluble associations with organic matter
4	2 M NaOH, 2 h	Remaining phosphorus, including the phosphorus associated with aluminosilicates and contained in the organic matter in the form of associations not affected by sulfuric acid in stage 3

This methodology was used by the authors to study sewage sludge (Bezák-Mazur et al. 2014a, Bezák-Mazur et al. 2014b) and presently the authors have started research on its use for the recovery of phosphorus from the ashes formed during sewage sludge incineration (Bezák-Mazur et al. 2014c). Therefore, the aim of the research is to determine the number of bioavailable forms of phosphorus in the ashes formed in the process of the thermal treatment of sewage sludge.

## MATERIALS AND METHODS

The research involved ashes from municipal sewage sludge incineration plant. In order to extract the speciation forms of phosphorus, the ash formed as a result of sludge incineration is subjected to sequential extraction. In the first stage, 0.1 g of ash was extracted with a solution of Ca-EDTA for 4 hours. The next stage involved the extraction with a solution of Na-EDTA for 18 hours. The third stage consisted in the extraction of the sample for 2 hours with a solution of  $H_2SO_4$ . The last stage also took 2 hours and the extraction was performed with a solution of NaOH. After each extraction stage the ash residue after filtration was treated with a successive extractant. The concentration of total phosphorus was determined in the resulting four permeates (fractions). The concentration of total phosphorus in the extracts was determined by spectrophotometric method using a UV-VIS PERKIN ELMER spectrophotometer. The measurement was

performed in accordance with the procedure for determining total phosphorus after the oxidation of the sample with potassium peroxodisulfate (VI) (Determination of phosphorus, 2004). In addition, in the filtrates extracted with chelate reagents (Ca-EDTA and Na-EDTA) identified with bioavailable fractions of phosphorus the following parameters were determined:

- the concentration of heavy metals by the atomic emission using Perkin Elmer ICP Optima 8000 emission spectrometer.
- concentration of selected anions by ion chromatography using a Methrom 883 Basic IC Plus chromatograph.

All the determinations were performed three times.

**RESULTS AND DISCUSSION**

Ash samples were subjected to phosphorous analysis according to Golterman. Based on the results presented in Figure 5 it can be concluded that the share of mobile bioavailable phosphorus fractions is significant. With a total phosphorus content of the four fractions amounting to 91.46 mg/gdw, mobile fractions are successively Ca-EDTA - 2.08 mg/gdw and Na-EDTA – 49.44mg/gdw.

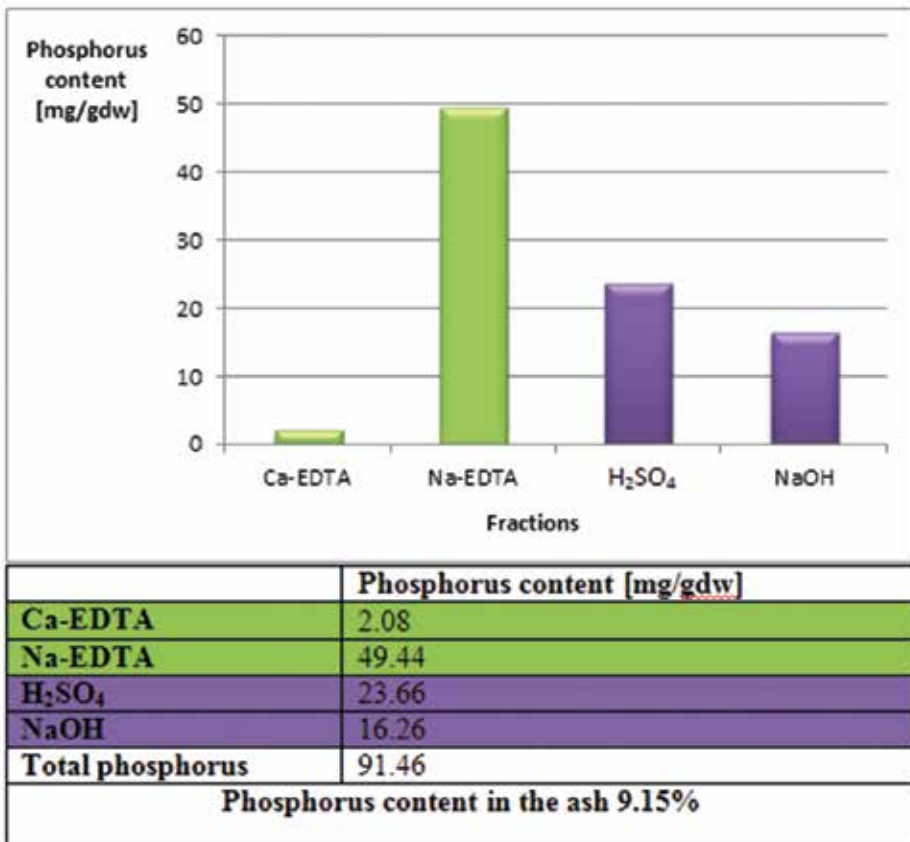


Figure 5. Results of phosphorus speciation analysis

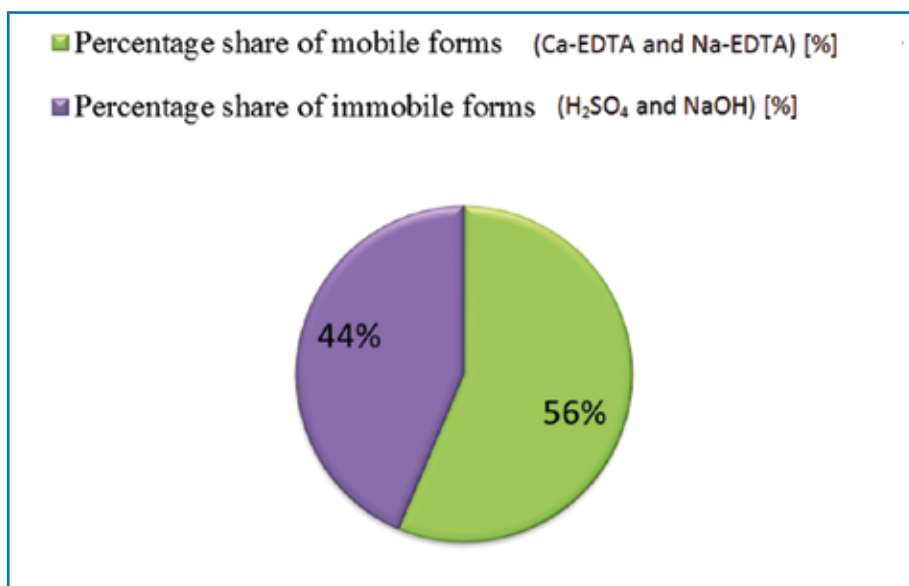


Figure 6. Percentage shares of phosphorus speciation forms

The total value of mobile forms of phosphorus (Figure 6) is app. 51 mg/g dw (Ca-EDTA and Na-EDTA), which constitutes more than 56% of the total content of all fractions of phosphorus. In the extracts obtained with chelate extractants (mobile fractions), the contents of the selected anions and heavy metals were determined (Table 2 and 3).

Table 2. The content of anions in the resulting extracts

Anions	Unit	Ash	
		Fraction Ca-EDTA	Fraction Na-EDTA
F <sup>-</sup>	mg/dm <sup>3</sup>	80.4	60.8
Cl <sup>-</sup>	mg/dm <sup>3</sup>	1851.2	598.8
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	mg/dm <sup>3</sup>	179.2	668
Br <sup>-</sup>	mg/dm <sup>3</sup>	188	73.6
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/dm <sup>3</sup>	1727.6	272.4
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/dm <sup>3</sup>	7880.4	1360.4
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	mg/dm <sup>3</sup>	2080.2	49440.3

Table 3. The content of heavy metals in the obtained extracts and permissible content of heavy metals in municipal sewage sludge used in agriculture

Element	Unit	Ash		Permissible content of heavy metals in municipal sewage sludge used in agriculture
		Fraction Ca-EDTA	Fraction Na-EDTA	
Zn	mg/kg dw	372.54	8.64	2500
Pb	mg/kg dw	140.52	264.45	750
Ni	mg/kg dw	4.34	0.19	300
Cd	mg/kg dw	12.56	4.34	20
Cr	mg/kg dw	22.65	23.11	500
Hg	mg/kg dw	9.13	6.87	16
Cu	mg/kg dw	147.23	14.38	1000

According to the Regulation by the Minister of Environment of 6 February 2015 (Regulation by the Minister of Environment, 2015) on municipal sewage sludge, the contents of heavy metals in the mobile fractions that the authors obtained are much lower than the permissible concentrations of metals specified by the Regulation, therefore the extracted mobile fractions of phosphorus do not pose a threat with regard to their application for natural purposes. In the authors' opinion, the phosphorus speciation analysis by Golterman can become a method of phosphorus recovery from the ashes formed in the thermal treatment of sewage sludge (Bezák-Mazur, 2014c). The advantage of this method of phosphorus recovery is the isolation of this element in a mobile form immediately accessible by plants.

Due to the biological application of the obtained fertilizer in the form of chelate extracts, it is advisable to replace sodium in the salt of (ethylenedinitrilo)tetraacetic acid with another element e.g. magnesium or potassium. The excess of Na<sup>+</sup> in soil causes salt stress in plants. High concentration of sodium in soil is the reason for reduced accessibility of water by plants, because of the increase in the osmotic forces retaining water in the soil solution. Since turgor is decreased due to the limited absorption of water, it immediately leads to the inhibition of cell growth in length. In addition, excess sodium contributes to the disruption in the ion economy of plants, because it reduces the binding of potassium in the roots owing to the competition of both ions for the same binding sites.

Therefore, further studies should concern the replacement of the extraction reagent Na-EDTA with a salt containing a biogenic element e.g. Mg-EDTA or K-EDTA. It is also advisable to conduct research permitting the specification of phosphorus recovery process conditions (selecting the duration time of extraction and quantitative relations between reactants).

## ACKNOWLEDGEMENTS

Investigations were led using: spectrophotometer UV-VIS Lambda 25 Perkin Elmer, emission spectrometer ICP Optima 8000 Perkin Elmer, ion chromatograph 883 Basic IC Plus Methrom. Equipments was founded by the MOLAB Project called „The development of laboratories of public universities in Świętokrzyskie Region”. Number of the Project in Kielce Univeristy of Technology: POIG 02.02.00-26-023/08-00.

## REFERENCES

- Bezak-Mazur E., Stoińska R., Łukawska M. 2014c. Method of recovering phosphorus from ashes or dusts formed in the process of incinerating sewage sludge. Patent Application No. PL409965.
- Bezak-Mazur E., Mazur A., Stoińska R., 2014a. Phosphorus speciation in sewage sludge. *Environment Protection Engineering* 40(3),161-175
- Bezak-Mazur E., Stoińska R., 2013. The importance of phosphorus in the environment-review article. *Archives of Waste Management and Environmental Protection* 15(3): 33-42.
- Bezak-Mazur E., Stoińska R., 2014b. The speciation analysis of phosphorus in different types of wastewater sediments from chosen wastewater treatment plants. *Proceedings of ECOpole* 8(1):127-133.
- Cierieszko I., 2000. Growth and metabolism of plants in the conditions of phosphorus deficiency [in Polish]. *Kosmos* 49: 179-189.
- Cornel P., Schaum C., 2009. Phosphorus recovery from wastewater: needs, technologies and costs. *Water Science & Technology—WST*, 2009,59(6):1069-76.
- Determination of phosphorus, 2004. Ammonium molybdate spectrophotometric method (ISO 6878:2004) [in Polish]
- Golterman H.L., 1996. Fractionation of sediment phosphate with chelating compounds: a simplification, and comparison with other methods. *Hydrobiologia* 335: 1: 87-95.
- Herman L., 2009. Rückgewinnung von Phosphor aus der Abwasserreinigung. BAFU.
- Nieminen J., 2010. Phosphorus recovery and recycling from municipal wastewater sludge. A Master of Science thesis -Aalto University.
- Regulation by the Minister of Environment of 6 February 2015 on municipal sewage sludge [in Polish]. Warsaw, 25 February 2015. Item 257.
- Steén I., 2004. Phosphorus recovery in the context of industrial use. In: *Phosphorus in Environmental Technology*. IWA Publishing, London.
- Svensson A., 2000. Fosfor ur avlopsslam – en studie av KREPRO- processen och Bio-Cons process ur ett livscykelerspektiv. Master Thesis Kemisk miljövetskap, Chalmers University of Technology, Gothenburg Sweden.

## AZ ELÉGETETT SZENNYVÍZISZAP MINT FOSZFOR FORRÁS

**Elżbieta Bezak-Mazur <sup>1</sup>, Renata Stoińska <sup>1</sup>**

*Kielce University of Technology, Faculty of Environmental, Geomatic and Energy Engineering, Department of Water Supply and Sewage Technology, al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 7, 25-314 Kielce, Poland  
e-mail: ebezak@tu.kielce.pl*

Kísérleteinkben azt vizsgáltuk, hogy a szennyvíziszap termikus kezelése során kapott hamu hogyan alkalmazható foszforforrásként. A szennyvíziszap elégetése során keletkező hamuból történő foszfor-visszanyerés technológiáit mutatjuk be röviden. A foszfor hamuból történő kinyerése jelenleg meglehetősen extrém körülmények között (magas nyomás, agresszív kémiai környezet), és a hagyományostól eltérő technológiai rendszerekkel lehetséges. Ráadásul az ezekkel az eljárásokkal kinyert foszfor vagy egy meglehetősen rosszul oldódó sztruvit, vagy foszforsav. A kinyert foszfátot trágyaszerként alkalmazzák, így annak a növények számára hozzáférhetőnek kell lennie. Ebből a célból a szerzők a foszfor kinyerésére saját módszert javasolnak, amely a Golterman szerinti foszfor speciációs analízist alkalmazza. A módszer előnye, hogy az elkülönített foszfor mobilis, a növények által közvetlenül felvehető formában nyerhető ki. A kapott trágyaszer csak nyomokban tartalmaz nehézfémeket, így direkt módon folyékony formában tápanyagként is kijuttatható. A szerzők által javasolt módszer szobahőmérsékleten megvalósítható eljárás, a felhasznált reagensek nem toxikusak.

**SZÉCHENYI** 



MAGYARORSZÁG  
KORMÁNYA

**Európai Unió**  
Európai Szociális  
Alap



**BEFEKTETÉS A JÖVŐBE**