

TARTU ÜLIKOOL

LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND

Keemia instituut

Kolloid- ja keskkonnakeemia õppetool

Elisabeth Kaldvee

**REOVEEST BIOLOOGILISELT ÄRASTATUD FOSFORI MÄÄRAMISE
METOODIKA VÄLJATÖÖTAMINE**

Bakalaureusetöö geoloogia ja keskkonnatehnoloogia erialal (12 EAP)

Juhendajad: Taavo Tenno, PhD

Edith Viirlaid, PhD

Siiri Velling, PhD

Tartu, 2023

Infoleht

Reoveest bioloogiliselt ärastatud fosfori määramise meetodika arendamine

Reoveepuhastis tõhustatud bioloogilise fosforiärastuse efektiivsuse hindamiseks on vaja usaldusväärset meetodikat bioloogiliselt ärastatud fosfori määramiseks. Käesolevas töös töötati välja meetodika reoveest bioloogiliselt ärastatud fosfori koguse määramiseks. Selleks uuriti erinevate koostisega katsesegude lisamisel aktiivmudale fosfaatfosfori leostumist aktiivmudast. Meetodika väljatöötamiseks kasutati kahest bioloogilise fosforiärastuse tehnoloogiaga aktiivmudapuhastist pärit aktiivmuda. Väljatöötatud meetodikat rakendati edasistel analüüsidel viie erineva reoveepuhasti bioloogilise fosforiärastuse hindamiseks. Meetodika väljatöötamisel hinnati fosfaatfosfori leostumisvõimet aktiivmudast anaeroobse töötuse käigus, kasutades kolme katsesegu – aktiivmuda, millele oli lisatud kraanivett ja atsetaati; aktiivmuda, millele oli lisatud reovett ja atsetaati ning aktiivmuda, millele oli lisatud sünteetilist reovett ja atsetaati.

Võtmesõnad: *bioloogiline fosforiärastus, reoveepuhastus*

CERCS: T270 Keskkonnatehnoloogia, reostuskontroll, P305 Keskkonnakeemia

Abstract

Development of the methodology for determining biologically removed phosphorus from wastewater.

To evaluate the efficiency of enhanced biological phosphorus removal in wastewater treatment plant, a reliable methodology to determine biologically removed phosphorus from wastewater is required. In this study a methodology was developed to determine the rate of biologically removed phosphorus from wastewater. Test mixtures with different compositions were added to active sludge to evaluate the leaching capacity of phosphorus from sludge under anaerobic treatment. The first test mixture consisted of sludge, tap water and acetate, the second one consisted of sludge, wastewater and acetate and the third one consisted of sludge, synthetic wastewater and acetate. Active sludge from two wastewater treatment plants with biological phosphorus removal technologies was used to develop the methodology. The methodology was later used to evaluate biological phosphorus removal in five different wastewater treatment plants.

Keywords: *biological phosphorus removal, wastewater treatment*

CERCS: T270 Environmental technology, pollution control, P350 Environmental technology

Sisukord

Infoleht	2
Abstract.....	3
Sissejuhatus	6
1. Kirjanduse ülevaade	7
1.1 Fosfor ja fosforiühendid	7
1.2 Fosfori esinemine ja ringlus keskkonnas.....	8
1.3 Fosfori eemaldamine reoveest	9
1.3.1 Bioloogiline fosforiärastus	10
1.3.1.1 Anaeroobne faas	10
1.3.1.2 Aeroobne faas	11
1.3.1.3 Bioloogilise fosforiärastuse protsessi mõjutavad tegurid.....	11
1.3.1.4 Süsinikuallikad mikroorganismidele	12
1.3.1.5 VFA-de tekkemehhanismid.....	12
1.3.2 Keemiline fosforiärastus.....	13
1.4 Reoveesette taaskasutamise võimalused	14
1.5 Bioloogiliselt ärastatud fosfori määra hindamine.....	14
1.5.1 Fosfaatfosfori vabanemine ja ülesidumine	14
2. Materjalid ja meetodika.....	16
2.1 Kasutatud reaktiivid.....	16
2.2 Kasutatud seadmed	17
2.3 Meetodika väljatöötamine	17
2.3.1 Katse käik	17
3. Tulemused ja arutelu	19
3.1 Meetodiline alus	19

3.2 Fosfori leostumine aktiivmudast anaeroobses keskkonnas erinevate katsesegudega ..	20
3.3 Valitud meetodika reprodutseeritavus	25
3.4 Väljatöötatud meetodika rakendamine	26
4. Kokkuvõte	28
Summary.....	29
Tänuavaldused	31
Kasutatud kirjandus	32
Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks	36

Sissejuhatus

Fosfor on elusorganismide jaoks vajalik element, moodustades osa bioloogiliste molekulide struktuurvõrest ja osaledes rakkudevahelise energia transpordis energia talletajana. Fosfor on taastumatu maavara, mida leidub maapõues mineraalsel kujul fosforiidi ja apatiidina. Peamiselt kasutatakse fosforiühendeid põllumajanduses väetiste koostises, kuid ka näiteks pesuainetes ja pestitsiidides. Fosforit satub looduslikesse veekogudesse peamiselt reoveepuhastite väljavoolust ja põllumajanduses kasutatavatest väetistest, mis võib põhjustada veekogude eutrofeerumist ehk eutrofikatsiooni. Fosfori eemaldamine reoveest on oluline selleks et vältida liigsete toitainete jõudmist veekogudesse ning et ärastatud fosforit taaskasutada.

Fosfori ärastamiseks kasutatakse bioloogilist ja keemilist tehnoloogiat. Keemilisel fosforiärastusel sadestatakse fosfor reaktiividega koagulatsiooni teel, mille tagajärjel tekivad settesse rasklahustuvad fosforiühendid. Keemiline fosforiärastus on võrdlemisi kallis kemikaalide maksumuse tõttu ning sadestamise käigus suureneb aktiivmuda hulk, mis vajab hilisemat käitlemist. Bioloogilise fosforiärastuse käigus akumulatsioonid spetsiaalsed mikroorganismid reovees esinevad fosforiühendeid oma rakkudesse. Tõhustatud bioloogiline fosforiärastus on levinud tehnoloogia madalate kulude ja tekkiva settemuda taaskasutamise potentsiaali tõttu.

Töö teoreetilises osas antakse ülevaade fosfori esinemisvormidest keskkonnas ja reovees, erinevatest fosforiärastuse tehnoloogiatest ning bioloogiliselt ärastatud fosfori määra hindamisest.

Töö eesmärgiks oli välja töötada meetodika reoveepuhastis bioloogiliselt ärastatud fosfori määra hindamiseks. Meetodika väljatöötamiseks katsetati kolme erineva koostisega katsesegu lisamist aktiivmudale, et hinnata erinevate katsesegude mõjul mudast välja leostunud fosfaatfosfori kontsentratsioone. Eesmärgiks oli leida meetodika jaoks kõige sobivam katsesegu, mis annaks kõrgeid leostunud fosfaatfosfori tulemusi. Väljatöötatud meetodikaga saab hinnata reoveepuhastis bioloogiliselt vabanenud fosfori osakaalu settemudas ning seeläbi teha järeldusi reoveepuhasti bioloogiliste protsesside efektiivsuse kohta.

1. Kirjanduse ülevaade

Reovesi on vesi, mida on kasutatud olmes, tööstuses, kaubanduses või mis on reoveepuhastisse jõudnud vihmavee infiltreerumisel. Olmereovee koostisesse kuuluvad tahked- ja lahustunud orgaanilise ja anorgaanilise aine osakesed. Orgaanilistest ainetest on olmereovees levinud süsivesikud, ligniin, rasvad, seebid, sünteetilised pesuained, valgud ning mitmed tööstusliku päritoluga sünteetilised kemikaalid. (Choi et al., 2017)

Fosfor on eluks vajalik toiteaine, mis mängib samuti olulist rolli veekogude eutrofeerumisel. Fosforit ei jätku maavarana igavesti ning suur osa fosforist satub igapäevase tarbimise käigus reovette, kust see edasise käitlemise tulemusena erinevate ühenditena reoveesetesse jõuab. (Yu et al., 2021) Olmereovette satub fosfor peamiselt inimtegevuse käigus – suurem osa fosforist olmereovees pärineb pesuainetest ja inimeste väljaheidetest. Leitud on, et ühe inimese poolt jõuab reovette keskmiselt 1,89–2,06 grammi fosforit päevas. (Gilmour et al., 2008; Henze & Comeau, 2008) Käitlemata reovee juhtimine veekogudesse võib põhjustada veekogude eutrofeerumist toitainete kõrgete kontsentratsioonide tõttu ja lahustunud hapniku vaegust orgaanilise aine rohkuse tõttu. Lisaks võivad reovees sisalduvad patogeenid ja toksilised ühendid põhjustada tervisele ohtu. Seetõttu on oluline reovee käitlemine erinevate füüsikaliste ja keemiliste meetoditega. (Seow et al., 2016)

Reoveest fosfori ärastamise olulisus seisneb liigsete toitainete keskkonda sattumise tõkestamises ja fosfori potentsiaalses taaskasutamises. Üheks reoveest fosfori eemaldamise tehnoloogiaks on tõhustatud bioloogiline fosforiärastus, mis põhineb mikroorganismide võimel endasse fosforit akumuloida. Bioloogiline fosforiärastus on jätkusuutlik ja odav tehnoloogia. (Henze et al., 2008)

1.1 Fosfor ja fosforiühendid

Fosfor on Maal levinud eluks vajalik keemiline element, mis esineb mitmes vormis. Fosfori keemiline sümbol on P, aatomnumber 15 ja aatommass 30,97376. (Corbridge, 2013) Elementaarfosfor eksisteerib neljas allotroopses vormis, millest levinum fosfor on vahajas värvitu tahke aine. Looduslikult leidub fosforit elusorganismide rakkudes fosfolipiidide ja nukleiinhapete koostises ning kivimites fosforiidina (P_2O_5)(MgO, Fe_2O_3) ja apatiidina ($Ca_5(PO_4)_3(F, Cl, OH)$). (Safi et al., 2006; Valsami-Jones, 2004) Fosforit kasutatakse peamiselt väetistes ja pesuainetes (Elser, 2012). Looduslikes veekogudes esineb fosfor lahustunud orto-

ja polüfosfaatidena. Ortofosfaat on fosfori mineraalne vorm, mis on veorganismidele kergesti kättesaadav. (Hem, 1985)

Reovees esineb fosforit erinevates fraktsioonides. Reovees sisalduvaid fosfori fraktsioone võib jagada üldfosforiks, lahustunud fosforiks, molübdaadiga reaktiivseks (MRP)- ja mittereaktiivseks (MMP) fosforiks (Xie et al., 2011). MRP hulka kuulub anorgaaniline fosfor, mis esineb peamiselt ortofosfaadina. Reovees moodustab anorgaanilise fosfori fraktsioon tavaliselt 60–70% kogu fosforist. (Henze et al., 2008) MMP hulka kuulub orgaanilise fosfori fraktsioon (Xie et al., 2011). Yu *et al.* (2021) käsitleb fosfori fraktsioonide tekkimist erinevates reovee käitlemise osades. Erinevate fraktsioonide esinemised reoveesetetes sõltuvad reoveepuhastuse protsessist. Reovee keemilise puhastamise käigus lisatakse koagulanti, mille tulemusena raua ioonid ühinevad fosforiga ja tekib anorgaaniline ühend – raud(II)fosfaat. (Wilfert *et al.*, 2015) Bioloogilise puhastamise käigus seotakse fosfor bakterimassi peamiselt orgaanilise fosforina (Raj *et al.*, 2013).

Reovee settemudas esineb fosfor biomassis orgaanilise fosforina või keemilises sademes anorgaanilise fosforina (Anupama et al., 2008). Bioloogilise ärastuse settemudas esineb fosfor peamiselt orgaanilisel kujul biomassis, polüfosfaatidena mikroorganismide rakuliste komponentide koostises (Anupama et al., 2008; Yu et al., 2021). Kemikaalide kasutamise tagajärjel esineb fosfor mudas anorgaanilises vormis. Keemiliselt sadestatud anorgaaniline fosfor on seotud koagulantidest pärineva metalliioonidega, nagu Fe^{2+} , Fe^{3+} ja Al^{3+} . Reoveest tulenevate metalliioonidega – Ca^{2+} , Mg^{2+} ja Mn^{2+} –ühinemisel tekivad samuti anorgaanilised fosforiühendid. (Yu et al., 2021)

1.2 Fosfori esinemine ja ringlus keskkonnas

Peamiseks fosforiallikaks enne inimtegevuse mõju ülemaailmsetele toitainete voogudele oli primaarsete fosfaatmineraalide murenemine kivimites ja pinnases. Fosfaatkivimites esineb fosfor apatiitses vormis, millest hapetega, nagu väävelhape, töödeldes toodetakse fosfaatväetist – superfosfaati. (Valsami-Jones, 2004) Looduses esineb fosforit orgaaniliste ja anorgaaniliste fosfaatidena lihtsamates kui ka komplekssetes ühendites. Veekogudes leidub fosforit kõige rohkem ortofosfaatidena (HPO_4^{2-} ja H_2PO_4^-). (Filippelli, 2008)

Fosfori ringlus keskkonnas sõltub mitmest faktorist: sademete hulgast ja kestusest, maapinna kallakust ning dreenaarist. Veekeskkonda jõuab fosfor peamiselt lahustununa. Suurem osa

fosforist on veekeskkonnas mineraalsel kujul adsorbeerunud oksohüdroksiididele ja saviosakestele. (Valsami-Jones, 2004)

Kaasaaegsed inimtegevused, nagu põllumajandus, maavarade kaevandamine ja tööstus, on põhjustanud muutusi globaalses fosforivoos (Meybeck, 1993). Üleliigne fosfor võib jõuda veekeskkonda punktallikast, nagu heitvesi, või hajusallikast, nagu põllumajanduses kasutuses olevad väetised, põhjustades eutrofikatsiooni. (Valsami-Jones, 2004). Eutrofikatsioon on veekogude rikastumine toiteainetega, sealhulgas fosforiga. Liigsed toiteained põhjustavad veetaimede vohamist ja õitsemist, mille tagajärjel satuvad surnud taimed veekogude põhja ja hakkavad lagunema. Lagunemisprotsessis tarbitakse hapnikku, mille tagajärjel tekivad veekogu sügavamatesse kihtidesse hapnikuvaesed tsoonid. (Oliveira & Machado, 2013)

1.3 Fosfori eemaldamine reoveest

Reoveepuhastus koosneb füüsilisest, keemilisest ja bioloogilisest protsessist eesmärgiga eemaldada tahked osakesed, orgaaniline aine ja üleliigsed toitained. Reoveepuhastuse etappideks on mehaaniline eelpuhastus, bioloogiline ja keemiline puhastus ning järelpuhastus. (Valsami-Jones, 2004)

Fosfori eemaldamine reoveest toimub bioloogilise ja keemilise puhastuse protsesside käigus. Peamiseks bioloogilise puhastuse protsessiks on tõhustatud bioloogiline fosforiärastus, mille käigus aktiivmuda koostises olevad mikroorganismid seovad oma rakkudesse fosforiühendeid. (Seviour & Nielsen, 2010). Aktiivmuda on helbeline biomass, mille koosseisu kuuluvad mitmed mikroorganismid, sealhulgas bakterid, algloomad, seened ja vetikad. (Seviour & Nielsen, 2010; Valsami-Jones, 2004). Bioloogiline fosforiärastus toimub aeroobse ja anaeroobse keskkonna vaheldumisel (Seviour & Nielsen, 2010). Reoveepuhastites, mille sissevoolus fosfori kontsentratsioonid ei ole väga kõrged, piisab mehaanilisest ja bioloogilisest puhastusest. Keemilist puhastust kasutatakse reoveepuhastites, kus fosfori sisaldused sissevoolus on kõrgemad ja bioloogiline puhastus üksi ei suuda tagada vajalikku fosfori ärastust reoveest. Keemiline fosforiärastus toimub koagulatsiooni ja sadestamise teel, lisades sadestusreaktiive, mis lahuses oleva fosforiga koaguleerudes moodustavad vähelahustuva sademe (Janssen et al., 2002).

1.3.1 Bioloogiline fosforiärastus

Bioloogiline puhastus põhineb mikroorganismide võimel kasutada reovees leiduvaid orgaanilisi ühendeid, sealhulgas ka fosforiühendeid, oma elutegevuseks (Mölder, 1983). Spetsiaalsed polüfosfaate akumulatsioonid mikroorganismid (PAO-d) on võimelised koguma fosforit suuremates kogustes, kui on nende tegelik vajadus ainevahetuseks (Ong et al., 2014). Reoveepuhastites on peamised polüfosfaate akumulatsioonid organismid bakterid *Accumulibacter* ja *Actinobacteria* (Melia et al., 2017). Bioloogilise fosforiärastuse toimumiseks on vaja anaeroobset ja aeroobset faasi. Anaeroobses faasis vajavad PAO-d substraati nagu lenduvad rasvhapped (VFA-d), muutes need süsinikku sisaldavaks produktiks. Selleks lõhutakse rakusisesed polüfosfaadid, vabastades need veefaasi ortofosfaatidena. Fosforiärastus toimub aeroobses faasis, kus PAO-desse talletatud süsiniku varud oksüdeeruvad ja selle protsessi käigus vabaneb energia, mida kasutavad PAO-d veefaasist ortofosfaadi sidumiseks. Nimetatud protsesside käigus bakterimass kasvab ning fosfaat eemaldatakse reoveest. (Janssen et al., 2002)

Tõhustatud bioloogiline fosforiärastus on laialdaselt levinud selle efektiivsuse, madalate kulude, väiksemal hulgal muda tootmise ja kasutatud aktiivmuda taaskasutamise potentsiaali poolest. Bertanza *et al.* (2020) võrdles keemilise ja bioloogilise fosforiärastuse kulusid, mis näitas, et bioloogilise fosforiärastuse aastased kulutused on tunduvalt madalamad. Artiklis julgustati kasutama tõhustatud bioloogilise fosforiärastuse tehnoloogiaid ning PAO-de kultiveerimist bioloogilises protsessis, millega kaasneb kulude kokkuhoid.

Tõhustatud bioloogilise fosforiärastuse puuduseks on peamiselt protsessi vähene usaldusväärsus – PAO-de efektiivsust mõjutavad faktorid, nagu reovee omadused ja keskkonna parameetrid. PAO-de metaboolset aktiivsust võib mõjutada liigne sadestuskemikaalide lisamine – keemiliselt sadestatud fosfor muutub PAO-dele kättesaadamatuks. (López-Vázquez et al., 2008) Kui jääkmuda suunatakse anaeroobsetesse tingimustesse või tagastusmudana uuesti protsessi, võib PAO-desse seotud fosfor tagasi veefaasi leostuda (HELCOLM, 2021).

1.3.1.1 Anaeroobne faas

Anaeroobses faasis omastavad PAO-d substraadi ja talletavad oma rakkudesse, sidudes VFA-d polühüdrosüalcanoatideks (PHA), nagu polühüdrosübutüraat (PHB) ja polühüdrosüvaleraat (PHV). VFA-de talletamiseks PHB-de ja PHV-dena muundatakse need esmalt koensüümideks: atsetaat muundatakse atsetüülkoensüüm A-ks ja omakorda PHB-ks

ning propionaat vastavalt propionüülkoensüüm A-ks ning seejärel PHV-ks. Nendeks protsessideks on vaja energiat, mis saadakse rakusisese polüfosfaadi ja glükogeeni lagundamisel, mille käigus vabaneb adenosinotriifosfaat (ATP). ATP kasutamisel vabanevad ortofosfaadid veefaasi. (Janssen et al., 2002)

1.3.1.2 Aeroobne faas

Aeroobses faasis olemasolev hapnik või nitraat kannab elektronaktseptori rolli. Selles faasis seovad PAO-d ortofosfaati veefaasist, et genereerida rakku polüfosfaati ja sünteesida polüfosfaatset fosforit uutesse rakkudesse. Ortofosfaadi sidumiseks vajalik energia saadakse anaeroobselt talletatud PHA-de oksüdeerumisel ja rakusisese TCA tsüklist, mille käigus vabaneb koensüüm nikotiinamiid adeniin dinukleotiid (NADH). (Janssen et al., 2002) Polüfosfaatide sünteesimiseks uutesse rakkudesse seotakse aeroobses faasis rohkem fosforit võrreldes sellega, mis anaeroobselt vabastati ning selle kaudu toimub fosfori eemaldamine reoveest. Aeroobselt PAO-desse salvestunud polüfosfaadid eemaldatakse reaktorist jääkmudaga. (Henze et al., 2008)

1.3.1.3 Bioloogilise fosforiärastuse protsessi mõjutavad tegurid

Bioloogilist fosforiärastust mõjutavad temperatuur, pH, reoveepuhasti sissevoolu koostis, nitraadi- ja hapnikusisaldus, muda vanus ja kogus ning anaeroobsed tingimused. Madalad temperatuurid aeroobsetes ja anaeroobsetes tankides pärsivad mikroobide aktiivsust: PAO-de elutegevuseks optimaalne temperatuur on 20 °C, mille juures omastavad mikroorganismid maksimaalselt substrati. (López-Vázquez et al., 2008) Aeroobses protsessis soodustab kõrgem pH vahemikus 7,4–8,4 PAO-de aktiivsust. Anaeroobsetes tingimustes soodustab pH vahemikus 6,6–7,5 ensüümide aktiivsust. Kõrgem pH anaeroobses keskkonnas inhibeerib metaanibakterite elutegevust. (Zhang et al., 2007) Efektive bioloogilise fosforiärastuse jaoks on soovitatav aktiivmuda kogus reovees 2–4 g/kg (Lembit Nei & Aksel Koorits, 2005). Mikroorganismide elutegevus ja metaboolne aktiivsus sõltub reovees sisalduvast orgaanilise aine hulgast ja mitmekesisusest. Erinevate orgaaniliste ainete esinemine soodustab mikroobide elutegevust ja seeläbi fosfori ärastamist ning toksiliste ainete esinemine pärsib mikroorganismide aktiivsust. (Chen et al., 2017)

1.3.1.4 Süsinikuallikad mikroorganismidele

Bioloogilise fosforiärastuse tõhusaks toimimiseks on oluline mikroorganismidele kergesti kättesaadav süsinikuallikas anaeroobses faasis (Wentzel et al., 2008). Kõige paremaks süsinikuallikaks PAO-dele on VFA-d, millest kõige levinumaks substraadiks on etaan- ja propaanhappe soolad, erialakirjanduses sageli nimetustega atsetaat ja propionaat, sest neid esineb reovees suurtes kogustes. Henze *et al.* (2008) on käsitlenud süsinikuallikatena veel glükoosi, laktaati ja alkohole, mis anaeroobses faasis kääritamisel VFA-deks muundatakse. Wang *et al.* (2010) leidis, et kõige efektiivsemaks süsinikuallikaks oli atsetaat, keskmisi tulemusi andis atsetaadi ja propionaadi segu, mõõdukaid tulemusi andis üksiku allikana propionaat ning kõige madalamaid tulemusi andis glükoosi kasutamine. Anaeroobses faasis 29 päeva jooksul vabanenud ortofosfaadi kontsentratsioonid olid vastavalt 60,2 mg/l, 56 mg/l, 48,4 mg/l ja 3,3 mg/l. Leitud on, et kõrgema bioloogilise fosforiärastuse tagab mitme süsinikuallika ja VFA olemasolu (Henze et al., 2008).

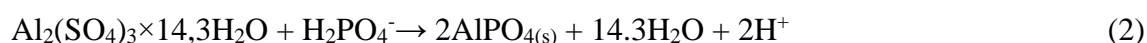
Reovesi, sealhulgas sünteetiline reovesi, sisaldab orgaanilist biolagundatavat materjali. Tööstuslik reovesi on erinevates reoveepuhastites koostiselt erinev, kuid sünteetilise reovee koostis on täpselt määratletud, sisaldades rohkelt süsinikku ja energiaallikaid. (Kargi et al., 2005) Sünteetilises reovees on oluline mikro- ja makroelementide sisaldus, nagu kaalium, magneesium ja kaltsium, mille olemasolu tagab PAO-dele maksimaalse metaboolse aktiivsuse (van Loosdrecht et al., 2016).

1.3.1.5 VFA-de tekkemehhanismid

Enamus orgaanilise aine lagundamisest toimub reoveepuhastis anaeroobses faasis, kus seda lagundatakse järk-järgult erinevate mikroorganismide poolt. Peamised bakterirühmad, kes kompleksseid polümeere lagundavad, on fermentatiivsed bakterid, atsetogeensed bakterid ja metanogeenid. (Ramos-Suarez et al., 2021) Fermentatiivsed bakterid muundavad hüdroolüüsil kompleksseid lahustumatud ühendeid, nagu proteiine, karbohüdraate ja lipiide, lahustuvateks vähem kompleksseteks ühenditeks. Proteiinid ja karbohüdraadid lagundatakse aminohapeteks ja suhkruteks ning lipiidid rasvhapeteks ja alkoholideks. Seejärel difundeeruvad hüdroolüüsi produktid atsidogeneesi käigus atsidogeensete bakterite raku, kus käärimise tulemusel saadakse 1-6 süsinikuga rasvhapped, mis lenduvad – metaan-, etaan-, propaan-, butaan-, pentaan- ja heptaanhape. Atsetogeneesi käigus muundatakse lühikeste ahelatega rasvhapped atsetogeensete bakterite poolt atsetaadiks, CO₂-ks ja H₂-ks. (van Lier et al., 2008)

1.3.2 Keemiline fosforiärastus

Heitvees lubatud madalate fosfori piirmäärade saavutamiseks kasutatakse keemilist fosforiärastust (Clark & Stephenson, 1998). Keemilise fosforiärastuse levinumaks tehnoloogiaks on keemiline sadestamine koagulatsiooni teel. Lisaks võib fosforit ärastada adsorptsiooni teel pärast bioloogilise puhastuse protsessi, mille käigus adsorbent, nagu aktiivsüsi, adsorbeerib ionivahetusprotsessil oma pinnale PO_4^{3-} anioone. (Lembit Nei & Aksel Koorits, 2005) Keemilisel sadestamisel tekib lahustunud ortofosfaadi koaguleerumisel metallisooladega sade. Tekkinud sade eraldatakse sedimentatsiooni või filtratsiooni käigus. (Valsami-Jones, 2004; Ye et al., 2017) Keemilise fosforiärastuse korral sadestatakse reoveest lahustunud fosforit enamasti sooladega, mis sisaldavad kahe- ja kolmevalentseid metalliioone, nagu Fe^{2+} , Fe^{3+} ja Al^{3+} . Fosfaatiooni reageerimist raua- ja alumiiniumsoolaga illustreerivad võrrandid (1) ja (2) (Valsami-Jones, 2004):



Valsami-Jones (2005) on reoveepuhastite andmete põhjal välja toonud kõrge ärastamiseefektiivsusega metallisoolasid, mille hulka kuuluvad raud(II)sulfaat, raud(II)kloriid ja raud(III)kloriid. Metallisooladest kasutatakse veel magneesiumsulfaati (MgSO_4) – Mg^{2+} ioonid reageerivad fosfaatfosforiga, mille tulemusena tekib magneesiumammooniumfosfaat (MAP) ehk struviit (Petzet & Cornel, 2012). Struviidi eeliseks on vähene lahustuvus ja toitainete kõrge kontsentratsioon, mistõttu kasutatakse seda väetisena (L. Wang et al., 2023). MAP-i tekkimist kirjeldab võrrand (3):



Keemilist fosforiärastust mõjutavad mitmed parameetrid: pH, temperatuur, lisatav koagulandi kogus ja koostis. Efektiivne keemiline fosforiärastus rauasooladega toimub juba pH vahemikus 7–8, kuid mida kõrgem on pH seda tõenäolisemalt tekivad metallide hüdroksiidid, mis segavad rauasoolade reageerimist ortofosfaatioonidega. (Valsami-Jones, 2004)

Keemilise fosforiärastuse eeliseks on kõrgem fosfori eemaldamise määr reoveest ja protsessi stabiilsus – protsessi on lihtne opereerida ning sadestusprotsessid on efektiivsed, mille tulemusena tagatakse heitvee nõutavad piirnormid fosfaatide sisalduse suhtes (Szabó et al., 2008). Keemilise fosforiärastuse peamisteks puudusteks on sadestusreaktiivide kõrge hind ja

reoveesette hulga suurenemine. Lisaks ülemäärasele muda tekkele, sisaldab see kemikaale, nagu raudfosfaat. (Pacheco, 2018) Metallioonide sisaldus mudas raskendab settemuda edasist käitlemist, nagu muda tihendamist, tahendamist ja veesisalduse vähendamist. Lisaks on kõrge kemikaalide sisaldusega muda käitlemine kallim ja taaskasutamise võimalused piiratud, sest muda sisaldab taimedele raskesti kättesaadavaid fosforiühendeid ja toksilisi aineid. (Clark & Stephenson, 1998)

1.4 Reoveesette taaskasutamise võimalused

Ennustatud on, et maailma fosfori reservidest võib vastavalt kasutusmäärale jätkuda sajaks kuni tuhandeks aastaks (Valsami-Jones, 2004). Kuna fosfor on eluks vajalik toitaine ja põllumajanduses üks peamisi väetise koostise elemente, peab leidma viise, kuidas fosforit taaskasutada. Üheks selliseks võimaluseks on käideldud jääkmuda kasutamine põllumajanduses väetisena. (de-Bashan & Bashan, 2004) Leitud on, et bioloogilise fosforiärastuse protsessist pärineva veetustatud jääkmuda efektiivsus väetisena on võrdne mineraalväetisega, kuid peamiseks probleemiks on võimalike saasteainete sisaldus mudas. Muda võib sisaldada ravimijääke ja raskmetalle. Analüüsid nende tuvastamiseks on keerukad ja kallid. Reoveesette kasutamine väetisena suurendab mullast kättesaadavate toitainete sisaldust. (Melia et al., 2017) Arvestades fosfori taaskasutamise potentsiaali, tuleks julgustada reoveepuhastites tõhustatud bioloogilise fosforiärastuse kasutamist (Bertanza et al., 2020).

1.5 Bioloogiliselt ärastatud fosfori määra hindamine

Reoveest bioloogiliselt ärastatud fosfori hulga määramisega saab hinnata reoveepuhasti bioloogilise protsessi efektiivsust. Bioloogiliselt ärastatud fosfori määra saab hinnata läbi fosfori lahtilaskmise ja ülesidumise. Nende protsesside abil saab informatsiooni PAO-de aktiivsuse kohta, fosfaatfosfori vabanemise kohta aktiivmuda protsessis ning hinnata, kas fosfaatfosfor aktiivmuda protsessis on eemaldatud bioloogilise puhastuse protsessis.

Sadestatud fosforist orgaaniliselt seotud polüfosfaatse fosfori eristamiseks oleks vaja usaldusväärseid määramise meetodeid, sest see võimaldaks hinnata keemilise ja bioloogilise ärastuse osakaalu reoveepuhastusjaamas. (Arvin & Jenkins, 1985)

1.5.1 Fosfaatfosfori vabanemine ja ülesidumine

Selleks et määrata bioloogiliselt ärastatud fosfori kogust, tuleb määrata, kui palju fosfaatfosforit vabaneb bakterimassist anaeroobsetes tingimustes. Aeroobses protsessis seotud polüfosfaatse

fosfori hulka saab hinnata anaeroobselt vabanenud ortofosfaadi koguse põhjal. (Arvin & Jenkins, 1985) Mudaproov tuleks võtta reoveepuhasti aeratsioonitankist, ning enne katse tegemist peaks laboritingimustes muda edasi aereerima ja võtta proov muda kuivaine sisalduse määramiseks (MLSS- *mixed liquor suspended solids*). Enne anaeroobsete tingimuste loomist bakterimassile, lisatakse liias substraati, et vabaneva fosfori hulk oleks maksimaalne (Arvin & Jenkins, 1985). Anaeroobse vabanemise testi käigus on oluline, et proovidesse ei difundeeruks õhuhapnikku. Proove analüüsitakse valitud ajahetkedel ning nendes määratakse ortofosfaadi sisaldus. (Janssen *et al.*, 2002)

Fosfori ülesidumine seisneb mikroorganismide võimel fosforit akumuloida. Fosfori ülesidumist määratakse pärast anaeroobselt vabanenud fosfori määramise teste. Fosfori ülesidumist saab hinnata PAO-de rakusisese polüfosfaatse fosfori varude määramisega. (Hirota *et al.*, 2010) Polüfosfaatse fosfori sisaldust rakus määratakse fluorestsentsmikroskoobiga – selleks kasutatakse näiteks metüleensinisega värvimise meetodit, mille abil saab mikroskoobiga uurida bakterirakus sisalduvaid polüfosfaatse fosfori graanuleid. Polüfosfaatse fosfori sisaldust bakterirakus saab veel määrata näiteks läbivoolu tsütomeetriaga, rakkudest polüfosfaatse fosfori ekstraheerimisega ja Ramani spektromeetriaga. (Tarayre *et al.*, 2016)

2. Materjalid ja meetoodika

Praktilise osa käigus leiti kõige sobivam meetoodika reoveepuhastis bioloogiliselt ärastatud fosfori määramiseks. Meetoodika väljatöötamiseks kasutati kahe bioloogilise fosforiärastuse tehnoloogiaga reoveepuhastist pärinevat reovett ja aktiivmuda. Seejärel rakendati väljatöötatud meetoodikat viies reoveepuhastis bioloogiliselt ärastatud fosfori uurimiseks. Katsete jaoks võeti aktiivmuda proovid vastavate reoveepuhastite aeratsioonitankidest ja laboris aktiivmuda aereeriti katsete eel. Katsed viidi läbi Tartu Ülikooli keemia instituudi kolloid- ja keskkonnakeemia õpetooli keskkonnaanalüüsi ja reovee laboris ajavahemikul 8.11.2022–12.04.2023. Saadud andmeid töödeldi arvutiprogrammiga MS Excel.

Katsete käigus lisati uuritavatele setetele erinevate koostistega katsesegusid ning uuriti 6 tunni jooksul anaeroobselt leostunud fosfaatfosfori kontsentratsioone. Kontsentratsioonide määramiseks eraldati tsentrifuugiga veefaas, millest määrati fosfaatfosfori ($\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$) sisaldus spektrofotomeetriliselt askorbiinhappe meetodiga (EVS-EN ISO 6878).

2.1 Kasutatud reaktiivid

1. Naatriumatsetaat-trihüdraat ($\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), 100% (Lach-Ner)
2. Väävelhape (H_2SO_4), 97% (Flucka)
3. Kaaliumpersulfaat ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$), 98% (Merck)
4. Askorbiinhape ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$), 99% (Ficher Chemicals)
5. Ammoonium heptamolübitaat-tetrahüdraat ($[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$), (ч.д.а., Reachim)
6. Kaaliumantimon(III)tartraat [$\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$], 99% (Sigma-Aldrich)
7. Kaaliumdivesinikfosfaat (KH_2PO_4), 100% (Lach-Ner)
8. Dikaaliumvesinikfosfaat (K_2HPO_4), 100% (Lach-Ner)
9. Kaltsiumkloriidihüdraat ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 99% (Sigma-Aldrich)
10. Tiokarbamiid ($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$), 98% (Sigma-Aldrich)
11. Magneesiumsulfaatheptahüdraat ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), 99,5%, (Merck)
12. Pepton (Biolife)
13. Liha ekstrakt (Merck)

2.2 Kasutatud seadmed

1. Kahe kaelaga klaaspudel Schott DURAN 1000 ml
2. Proovide esialgsel kokkusegamisel kasutati magnetsegajat Assistent Magnetmix 2070
3. Proove segati loksutil VWR Standard analoog Shaker
4. Proove tsentrifuugiti Allegra X-15R Centrifuge seadmega
5. Fotomeetrilisel määramisel kasutati spektrofotomeetrit HACH Lange DR 2800
6. Kaalumised viidi läbi digitaalsel kaalul Scaltec SBC 31 (S7-09)
7. Proove kuivatati kuivatsukapis S7-08

2.3 Metoodika väljatöötamine

Metoodika leidmiseks, mis annaks maksimaalseid leostunud fosfaatfosfori saagiseid, katsetati kolme erinevat katsesegu. Katsete käigus uuriti fosfori vabanemist aktiivmudast ortofosfaadina anaeroobsetes tingimustes. Saadud tulemuste põhjal arvutati bioloogiliselt vabanenud fosfori osakaal aktiivmudast. Metoodika väljatöötamiseks varieeriti uuritavate katsesegude koostisi, muud tingimused olid konstantsed. Metoodika väljatöötamise etapis kasutati reoveepuhastite nr 1 ja 2 (Tabel 2) aktiivmuda ja reovett.

2.3.1 Katse käik

Liitrisesse mõõtesilindrisse lisati sõltuvalt metoodikas kasutatud katsesegust (Tabel 1) vastavalt 500 ml kraanivett, reovett või lahjendatud kunstlikku reovett. Igasse mõõtesilindrisse lisati automaatpipetiga 1 ml atsetaati. Võimalikult ühtlase koostisega katsesegu saamiseks kasutati katsetes kahe kaelaga pudelit. Klaaspudelis valati 500 ml aereeritud reoveeset. Seejärel lisati sõltuvalt katsest vastav katsesegu (Tabel 1) ja pudel suleti korgiga, et õhuhapnik ei seguneks lahusega. Lahuseid segati magnetsegajal 300 pööret minutis. Klaaspudeli kaelaga ühendatud voolik kinnitati lämmastiku kraaniga. Lämmastiku vool surus anaeroobselt homogeenet lahust läbi teise pudelikaela vooliku 15 ml katsenõudesse. Katsenõud suleti koheselt korkidega, et vältida õhuhapniku difundeerumist. Seejärel asetati katsepudelid loksutile. Proove analüüsiti kohe katse alguses ning 0,5 tunni, 1-tunni, 2-tunni, 3-tunni, 4-tunni, 5-tunni ja 6-tunni pärast. Proovid asetati vastavatel ajahetkedel tsentrifuugi, et eraldada vedelik tahkest faasist. Veefaas filtreeriti läbi süstlafiltrit (0,45µm). Filtreeritud proovist tehti vajalikud

lahjendused 25 ml mõõtekolbi. Seejärel määrati proovidest spektrofotomeetriliselt askorbiinhappe meetodiga lahustunud fosfaatfosfori (PO₄-P) kontsentratsioonid.

Lisaks määrati katse lõpus analüüsitud reoveesette MLSS (Gravimeetria, 105 °C, 24h) ja tahkest proovist üldfosfori (Püld) kontsentratsioon (EVS-EN ISO 6878:2004). MLSS-i määramiseks pipeteeriti 20 ml uuritavad muda proovipudelisse, mille tühikaal oli eelnevalt määratud. Proovid tsentrifugeeriti ja eraldati vedelik tahkest faasist. Tahke faas kuivatati 105 °C juures 24 h, seejärel kaaluti ja arvutati MLSS kasutades valemit 4. Üldfosfori määramiseks kaaluti muda kuivjääki 0,01–0,03 g. Kaalutud kuivjääk viidi destilleeritud veega kvantitatiivselt üle hermeetiliselt suletavatesse autoklaavipudelitesse. Pudelitesse lisati 5 ml oksüdeerimisseguga ja kuumutati autoklaavis 120 °C juures 30 minutit. Seejärel viidi lahused destilleeritud veega 50 ml-ni ja lahustest tehti vajalikud lahjendused fosfaatses fosfori määramiseks. Üldfosfori arvutamiseks kasutati valemit 5.

$$MLSS (g/l) = \frac{\text{Kuivkaal (g)} - \text{Tühikaal (g)}}{\text{Proovi ruumala (ml)}} * 1000 \quad (4)$$

$$P \left(\frac{mg}{kg} \text{ kuivaine} \right) = \frac{\text{Fosfaatne fosfor} \frac{mg}{l} * 50}{\text{kaalutis (g)}} \quad (5)$$

Tabel 1. Metoodikates kasutatavad katsesegud

1. Katsesegu	500 ml reoveesetet; 500 ml kraanivett, 1 ml atsetaati
2. Katsesegu	500 ml reoveesetet; 500 ml reovett, 1 ml atsetaati
3. Katsesegu	500 ml reoveesetet; 5 ml OECD kunstlikku reovett, 455 ml kraanivett, 1 ml atsetaati

3. Tulemused ja arutelu

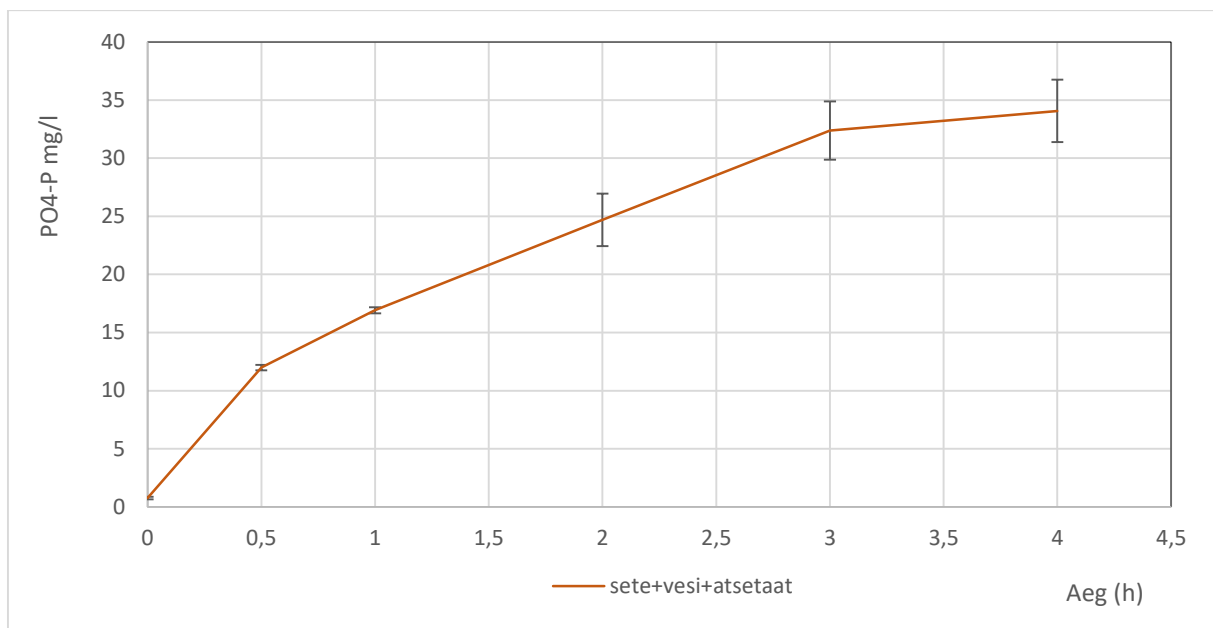
Tulemuste peatükis analüüsitakse fosfaatfosfori vabanemist reoveepuhastite nr 1 ja 2 (Tabel 2) aktiivmudast, kasutades erinevate koostisega katsesegusid (Tabel 1). Fosfaatfosfori vabanemisvõime hindamiseks esitati fosfaatfosfori ($\text{PO}_4\text{-P}$) kontsentratsioonid milligrammides grammi kuivaine (MLSS) kohta.

Metoodika jaoks kõige sobivama katsesegu leidmiseks koostati graafikud, millel kujutati fosfaatfosfori vabanemist normeerituna MLSS-i järgi, millest lahutati ajahetkel 0 mõõdetud fosfaatfosfori ($\text{PO}_4\text{-P}$) sisaldus. Seejärel esitati graafikutel bioloogiliselt vabanenud fosfori osakaal kogu settemudas sisalduvast fosforist protsentides. Paralleelkatsete standardhälbed on korrutatud katteteguriga 2, mis tagab laiendmääramatuse usaldusnivooga 95%.

3.1 Metoodiline alus

Enne erinevate katsesegudega katsete tegemist uuriti paralleelproovide kokkulangevust ja fosfaatfosfori potentsiaalset vabanemist reoveest. Esimese katsesegu rakendamisel (Tabel 1) tehti igale proovile kolm paralleelkatset, et kordusmõõtmiste tulemuste omavahelist kokkulangevust hinnata. Tulemuste põhjal arvutati standardhälve (Joonis 1). Paralleelproovide mõõdetud fosfaatfosfori heade kokkulangevuste tõttu (näiteks 30. minutil $C_{\text{PO}_4\text{-P}}=12,0 \pm 0,23$ mg/l) edasistes analüüsides paralleelproove ei tehtud.

Teise katsesegu (Tabel 1) sobivuse kontrollimiseks analüüsiti fosfaatfosfori sisaldust reoveepuhasti nr 1 reovees kuue tunni jooksul. Ajahetkel 0 mõõdeti fosfaatfosfori ($\text{PO}_4\text{-P}$) uuritava reoveepuhasti reovees 5,92 mg/l, nelja tunni möödudes 5,82 mg/l ning kuue tunni möödudes 6,02 mg/l. Mõõtemääramatust arvesse võttes, ei vabanenud 6 tunni jooksul reoveest fosfaatfosforit. Sellest järeldub, et lisades aktiivmudale reovett, näitavad mõõdetud fosfaatfosfori tulemused ainult aktiivmudast vabanenud ortofosfaadi osakaalu.



Joonis 1. Reoveepuhasti nr 1 aktiivmudast toitelahuse kasutamisel, kuhu oli lisatud kraanivett ja atsetaati, nelja tunni jooksul mõõdetud fosfaatfosfori (PO₄-P mg/l) keskmised väärtused standardhälvetega.

3.2 Fosfori leostumine aktiivmudast anaeroobses keskkonnas erinevate katsesegudega

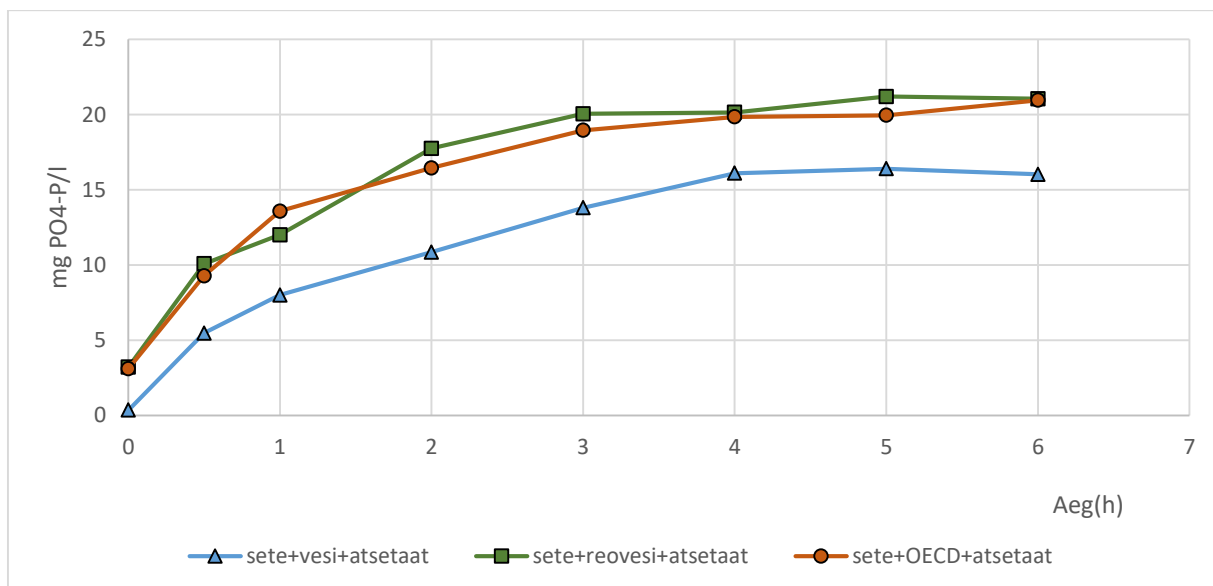
Töö eesmärgiks oli leida kõige sobivam meetodika aktiivmudast fosfaatfosfori leostumiseks ja selleks uuriti kolme erinevat katsesegu, kuhu lisati erinevates kogustes ja koostisega süsinikuallikat. Meetodika edasisel rakendamisel väljavalitud katseseguga uuriti erinevate reoveepuhastite bioloogilist fosforiärastust ja analüüsiti nende efektiivsust. Varasemalt on fosfaatfosfori vabanemist aktiivmudast uuritud atsetaadi lisamisel, kuid ainult atsetaadist süsinikuallikana ei piisa. Samuti on tehtud sarnaseid katseid reovee lisamisel, mis on andnud paremaid tulemusi võrreldes katseseguga, kus aktiivmudale lisati ainult atsetaati.

Esimesed katsed tehti reoveepuhastist nr 1 (Tabel 2) pärineva aktiivmuda ja reoveega. Katsetes kasutati kolme katsesegu – settemuda, kuhu lisati kraanivett ja atsetaati, settemuda, kuhu lisati kraaniveega lahjendatud sünteetilist reovett ja atsetaati ning settemuda, kuhu lisati sama reoveepuhasti reovett ja atsetaati. Katsed käivitati samaaegselt ning proove analüüsiti katse käivitamishetkel, 30 minutit pärast katse käivitamist ning iga tunni aja tagant kuue tunni jooksul.

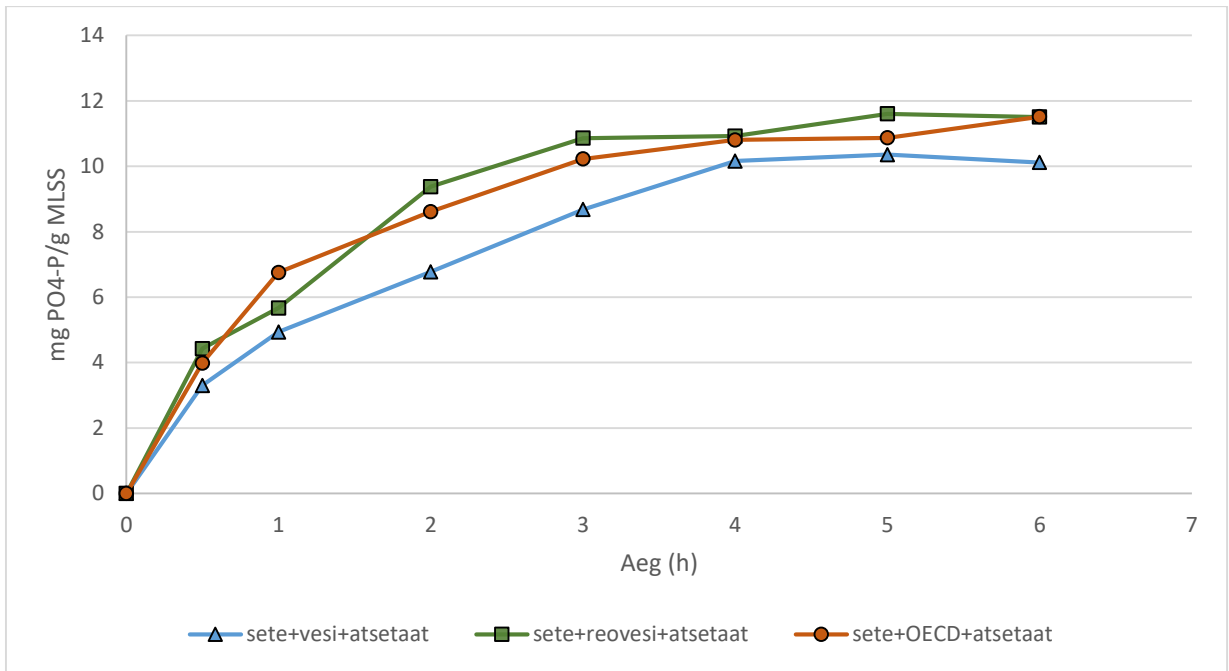
Reoveepuhasti nr 1 settemudast vabanenud fosfaatfosfori kontsenratsioone erinevate katsesegude korral illustreerib Joonis 2. Normeerimata tulemused näitavad mudast

väljaleostunud fosfaatfosfori kontsentratsioon $\text{PO}_4\text{-P}$ mg/l. Normeeritud väljaleostunud fosfaatfosfori tulemusi reoveepuhasti nr 1 aktiivmudast ja bioloogiliselt vabanenud fosfori osakaalu üldfosfori suhtes iseloomustavad vastavalt joonised 3 ja 4. Normeeritud tulemused näitavad settemudast leostunud fosfaatfosfori vabanemist kuivaine suhtes ning kui suur osa kogu settemudas sisalduvast fosforist vabanes bioloogiliselt. Arvestades, et settemuda kuivaine sisaldus (MLSS) arvutati grammi liitri kohta, jagati saadud MLSS tulemused edaspidistes arvutustes kahega, sest meetodikates kasutatud settemuda kogus oli 500 ml. Reoveepuhastis bioloogiliselt vabanenud fosfori osakaalu leidmiseks arvutati mõõdetud ajahetkedel fosfaatfosfori sisaldus settes sisalduva üldfosfori sisalduse suhtes.

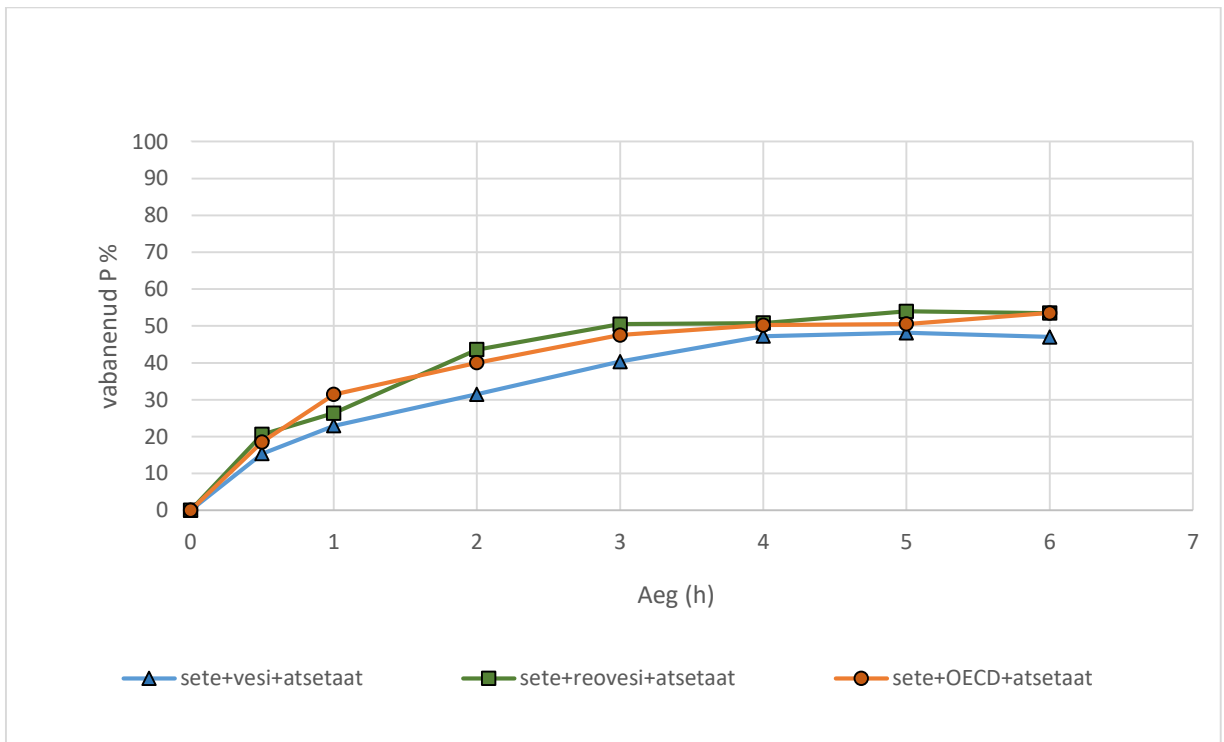
Kõige vähem leostus fosforit aktiivmudast, kus ainukese süsinikuallikana oli lisatud atsetaati (Tabel 1). Kuue tunni möödudes leostus aktiivmudast 10,12 mg $\text{PO}_4\text{-P/g}$ MLSS, saavutades bioloogiliselt vabanenud fosfori osakaaluks 47,0% vaadeldava muda üldfosfori sisaldusest. Kõrgemaid väljaleostunud fosfaadi kontsentratsioone saadi proovidega, kus kasutati katsesegusid 2 ja 3 (Tabel 1). Kõrgema vabanenud fosfori osakaalu võis tagada lisa süsinikuallika, reovee ja kunstliku reovee, olemasolu. Kuue tunni möödudes leostus aktiivmudast, kuhu oli lisatud reovett, 11,51 mg $\text{PO}_4\text{-P/g}$ MLSS ja mudast, kuhu oli lisatud kunstlikku reovett, 11,52 mg $\text{PO}_4\text{-P/g}$ MLSS. Teise ja kolmanda toitelahusega proovid andsid bioloogiliselt vabanenud fosfori osakaaluks mudas vastavalt 53,5% ja 53,5%.



Joonis 2. Reoveepuhasti nr 1 aktiivmudast erinevate toitelahuste kasutamisel kuue tunni jooksul väljaleostunud fosfaatfosfori (mg $\text{PO}_4\text{-P/l}$) normeerimata tulemused.

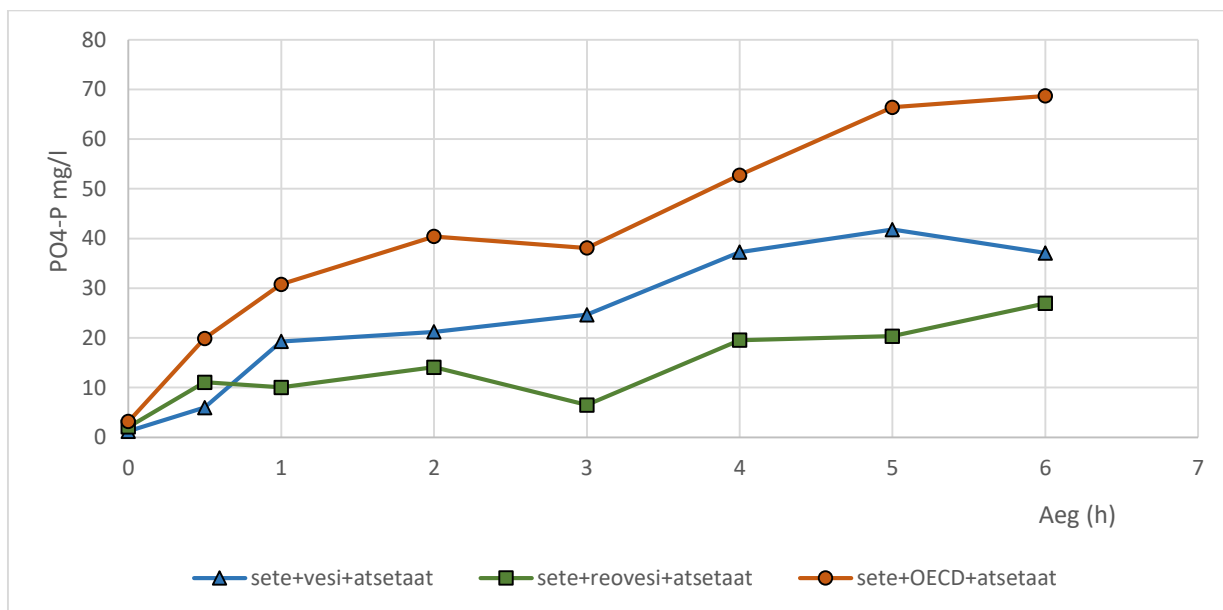


Joonis 3. Reoveepuhasti nr 1 aktiivmudast erinevate toitelahuste kasutamisel kuue tunni jooksul väljaleostunud fosfaatfosfori normeeritud tulemused (mg PO₄-P/g MLSS).

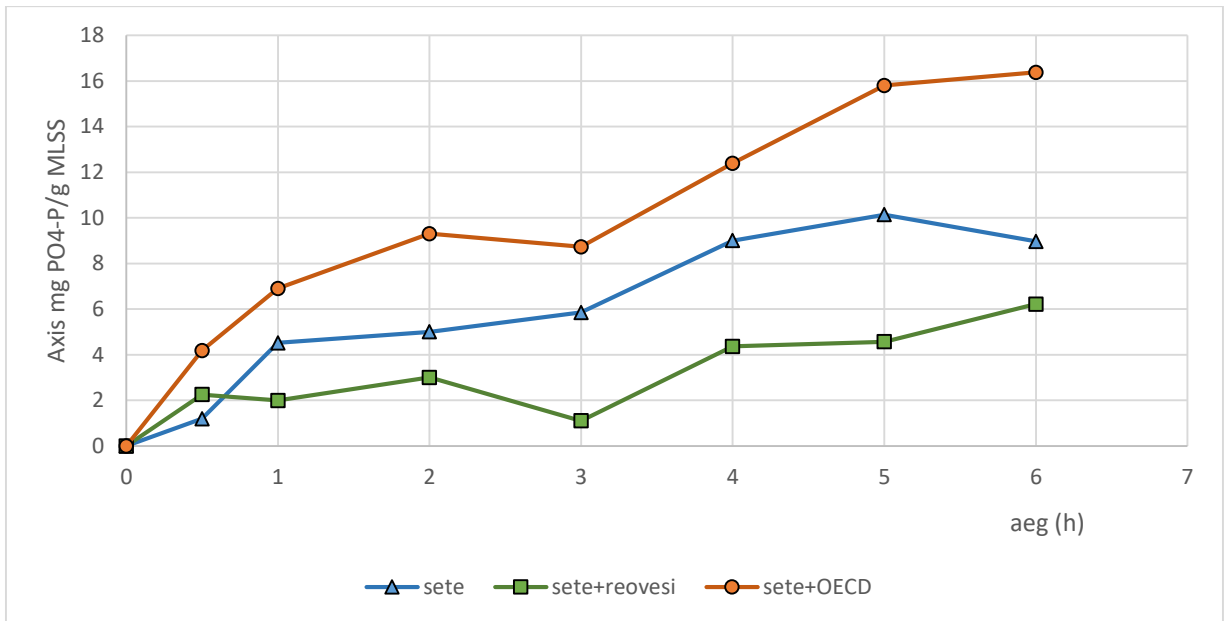


Joonis 4. Reoveepuhasti nr 1 aktiivmudast erinevate toitelahuste kasutamisel kuue tunni jooksul bioloogiliselt vabanenud fosfori osakaal settes olevast üldfosforist.

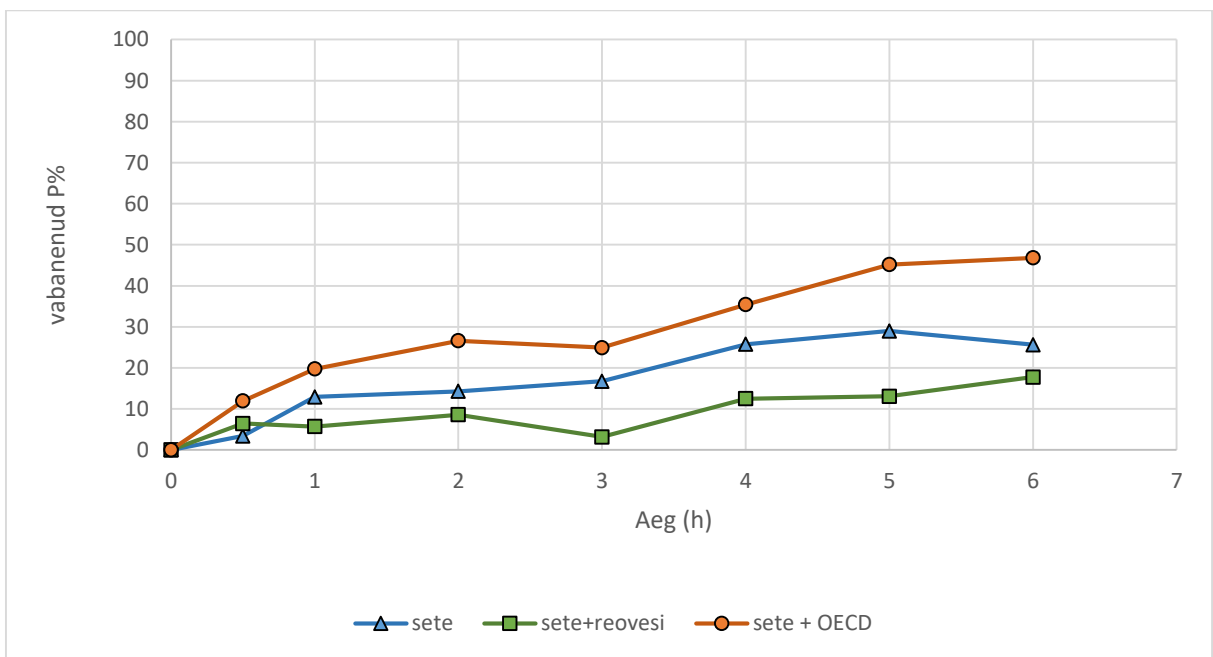
Reoveepuhasti nr 2 (Tabel 2) aktiivmudast väljaleostunud fosfaatfosfori normeermata tulemusi illustreerib joonis 5 ja väljaleostunud fosfaatfosfori normeeritud tulemusi ja bioloogiliselt vabanenud fosfori osakaalu iseloomustavad vastavalt joonised 6 ja 7. Sarnaselt reoveepuhasti nr 1 aktiivmudaga tehtud analüüsidele, andis kõige kõrgemaid fosfaatfosfori kontsentratsioone 3. katsesegu kasutamine (Tabel 1). Kuue tunni möödudes oli mudast leostunud fosfaatfosfori hulgaks 16,38 mg PO₄-P/g MLSS, saavutades bioloogiliselt vabanenud fosfori osakaaluks 46%. Erinevalt reoveepuhasti nr 1 (Tabel 2) aktiivmudaga läbiviidud katsetest, saadi reoveepuhasti nr 2 aktiivmudast kõige madalamaid väljaleostunud fosfaatfosfori kontsentratsioone 2. katseseguga. Sel juhul oli reoveesettele lisatud sama reoveepuhastusjaama reovett. Kuue tunni möödudes saadi leostunud fosfaatfosfori koguseks 6,22 mg PO₄-P/g MLSS. Bioloogiliselt vabanenud fosfaatfosfori osakaal moodustas aktiivmuda üldfosfori sisaldusest 17,8%. Võrreldes reoveepuhasti nr 1 mudaga, andis 1. katsesegu, kus aktiivmudale oli lisatud lisaks atsetaadile kraanivesi, kasutamine kõrgemaid tulemusi kui proovid, kuhu oli lisatud sama reoveepuhasti reovett. Esimese katseseguga (Tabel 1) ulatusid kuuendaks tunniks teise reoveepuhasti mudast leostunud fosfaatfosfori kontsentratsioonid 8,97 mg PO₄-P/g MLSS-ni.



Joonis 5. Reoveepuhasti nr 2 aktiivmudast erinevate toitelahuste kasutamisel kuue tunni jooksul väljaleostunud fosfaatfosfori (mg PO₄-P/l) normeermata tulemused.



Joonis 6. Reoveepuhasti nr 2 aktiivmudast erinevate toitelahuste kasutamisel kuue tunni jooksul väljaleostunud fosfaatfosfori normeeritud tulemused (mg PO₄-P/g MLSS).



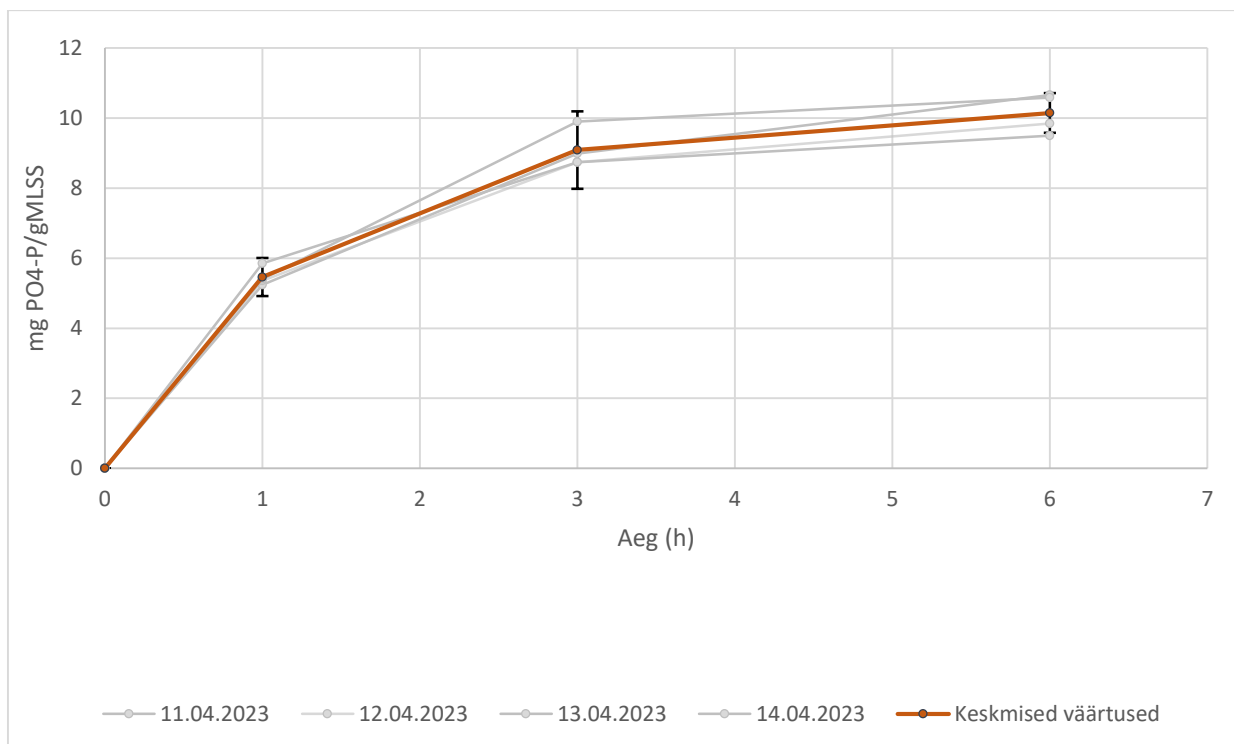
Joonis 7. Reoveepuhasti nr 2 aktiivmudast erinevate toitelahuste kasutamisel kuue tunni jooksul bioloogiliselt vabanenud fosfori osakaal settes olevast fosforist.

Reoveepuhasti nr 1 (Tabel 2) aktiivmuda normeerimata tulemustega leostumisgraafikult (Joonis 2) on näha, et maksimaalsele lähedased kontsentratsioonid olid saavutatud juba kolme tunniga. Järgneva kolme tunni jooksul tõusis fosfaatfosfori kontsentratsioon 1. katseseguga lahuses 1,44 mg/l võrra, 2. katseseguga lahuses 0,64 mg/l võrra ning 3. katseseguga lahuses 1,29 mg/l võrra. Reoveepuhasti nr 2 aktiivmuda normeerimata tulemustega leostumisgraafikult (Joonis 5) on näha maksimaalsele lähedasi kontsentratsioone viie tunni möödudes. Teise katseseguga teostatud proovi fosfaatfosfori kontsentratsioon lahuses tõusis viimase tunni jooksul 1,65 mg/l ja 3. katseseguga proovi kontsentratsioon 0,57 mg/l võrra.

Kolme erineva toitelahuse kasutamisega läbiviidud katsete põhjal võib järeldada, et maksimaalseid mudast leostunud fosfaatfosfori kontsentratsioone annab katsesegu, mis sisaldas lahjendatud kunstlikku reovett ja atsetaati. Reovesi on igas reoveepuhastis erineva koostisega ja ainult atsetaadi lisamisel reoveele ei saavutata piisavalt kõrgeid leostunud fosfaatfosfori tulemusi, ning seetõttu ei ole need meetodika jaoks sobivad. Kõrgemad väljaleostunud fosfaatfosfori tulemused saadi sünteetilise reovee lisamisel. Sünteetiline reovesi, mis aitas kaasa fosfaatfosfori vabanemisele, sisaldab kergesti biolagundatavat orgaanilist materjali. Aktiivmudale sünteetilise reovee ja atsetaadi lisamine annab kokkulangevaid ja kõrgeid leostunud fosfaatfosfori kontsentratsioone, mistõttu on see kõige sobivam uuritavatest katsesegudest ja sobib reoveepuhastis bioloogiliselt vabanenud fosfori osakaalu hindamiseks. Lisaks kulub sünteetilist reovett antud meetodika kohaselt ühte katseseeriasse väheses koguses ning seda on laboris lihtne valmistada OECD retsepti järgi, mis on antud meetodika eeliseks. Sellest tulenevalt valiti edasiste katsete teostamiseks meetodikasse 3. katsesegu (Tabel 1) kasutamine.

3.3 Valitud meetodika reprodutseeritavus

Eelnevalt väljavalitud kõige sobivama katsesegu usaldusväärsuse kontrollimiseks kasutati 3. katsesegu (Tabel 1) fosfaatfosfori väljaleostamiseks neljal järjestikusel päeval. Katsed viidi läbi reoveepuhasti nr 2 aktiivmudaga (Tabel 2). Analüüse tehti kuue tunni jooksul: kohe katse alguses, 1. tunnil, 3. tunnil ja 6. tunnil. Graafikul on esitatud nelja päeva normeeritud leostunud fosfaatfosfori tulemused (mg PO₄-P/g MLSS) ja nelja päeva keskmised normeeritud tulemused standardhälvetega, mis on korrutatud katteteguriga 2. Vabanenud fosfaatfosfori keskmisteks kontsentratsioonideks saadi esimesel tunnil 5,46 ± 0,3 mg PO₄-P/g MLSS, kolmandal tunnil 9,09 ± 0,6 mg PO₄-P/g MLSS ja kuuendal tunnil 10,14 ± 0,6 mg PO₄-P/g MLSS.



Joonis 8. Reoveepuhasti nr 2 aktiivmudast, kuhu lisati OECD ja atsetaati, kuue tunni jooksul väljaleostunud fosfaatfosfori normeeritud tulemused (mg PO₄-P/g MLSS) neljal päeval ja nelja päeva keskmised tulemused standardhälvetega.

3.4 Väljatöötatud meetodika rakendamine

Aktiivmudast leostunud fosfaatfosfori uurimiseks kasutati väljatöötatud meetodikat viiest reoveepuhastist pärineva aktiivmudaga. Aktiivmudale lisati sobivaimat toitelahust – kraaniveega lahjendatud sünteetilist reovett ja atsetaati. Tabelis 2 on väljatoodud reoveepuhastid, mille aktiivmudaga meetodikat rakendati. Reoveepuhasteid iseloomustab: keskmine vooluhulk, reoveepuhastites kasutatav tehnoloogia – bioloogilise fosforiärastuse tehnoloogia olemasolu ja sadestusreaktiivide lisamine ning katsete käigus saadud bioloogiliselt vabanenud fosfori osakaal settes olevast üldfosfori sisaldusest. Bioloogiliselt vabanenud fosfaatfosfori osakaalu arvutamiseks võeti nendel tundidel saadud tulemused, kus leostunud fosfaatfosfori kontsentratsioonid enam ei tõusnud.

Tabel 2. Uuritavates reoveepuhastites kasutuses olevad tehnoloogiad ja bioloogiliselt vabanenud fosfori osakaal settes olevast kogu üldfosfori sisaldusest.

Reoveepuhasti number	Keskmine vooluhulk (m³/d)	Bio-P tehnoloogia olemasolu	Kemikaali kasutamine	Kemikaali üledoseerimine	Bioloogiliselt vabanenud fosfori osakaal (%)
1	2200	Jah	Ei	Ei	51,4
2	24000	Jah	Jah	Ei	46
3	6300	Jah	Jah	Jah	20,5
4	17000	Jah	Jah	Jah	4,3
5	800	Jah	Jah	Jah	5,7

Esimeses reoveepuhastis ei kasutatud analüüside tegemise ajal keemiliselt sadestamiseks kemikaali ning bioloogiliselt vabanenud fosfori osakaal settest oli uuritavatest reoveepuhastitest kõige kõrgem. Teises uuritavas reoveepuhastis doseeriti kemikaali soovitatavas koguses, sel juhul toimis ka bioloogiline fosforiärastus. Reoveepuhastites, kus doseeriti koagulanti rohkem kui soovitatav vahemik, oli bioloogiliselt vabanenud fosfori osakaal märgatavalt madalam. Reoveepuhastis nr 3 doseeriti kemikaali hinnanguliselt 200% rohkem soovitatavast kogusest, reoveepuhastis nr 4 ja nr 5 doseeriti vastavalt 0,4% ja 300% rohkem kemikaali. Antud tulemustest võib järeldada, et kui bioloogilise fosforiärastuse tehnoloogiaga reoveepuhastites sadestamiseks kemikaali doseeritakse liias, siis langeb bioloogilise fosforiärastuse efektiivsus. Lisaks bioloogilise fosforiärastuse tehnoloogia olemasolule, on teatud koguses kemikaali lisamine reoveepuhastis tihti vajalik, et fosforisisaldus jääks heitveele kehtestatud normide piiresse.

4. Kokkuvõte

Käesoleva töö eesmärgiks oli reoveest bioloogiliselt ärastatud fosfori määramiseks sobivaima meetodika väljatöötamine. Selleks kasutati kahe bioloogilise fosforiärastuse tehnoloogiaga reoveepuhasti settemuda. Eesmärkide saavutamiseks uuriti fosfori leostumisvõimet aktiivmudast anaeroobse töötamise käigus kolme erineva koostisega katsesegude lisamisel aktiivmudale. Esimeses katsesegus lisati aktiivmudale kraanivett ja atsetaati, teises reovett ja atsetaati ning kolmandas kunstlikku reovett ja atsetaati.

Katsete käigus selgus, et kõige kõrgemad mudast leostunud fosfaatfosfori kontsentratsioonid saadi katseseguga, kus aktiivmudale oli lisatud kraaniveega lahjendatud sünteetilist reovett ja atsetaati. Kuue tunni möödudes oli reoveepuhasti nr 1 aktiivmudast leostunud 11,51 PO₄-P/g MLSS ja reoveepuhasti nr 2 mudast 16,38 mg PO₄-P/g MLSS. Reoveepuhasti nr 1 mudast leostus katseaja lõpuks välja kõige vähem fosfaatfosforit katseseguga, kus mudale lisati kraanivett ja atsetaati. Reoveepuhasti nr 2 aktiivmudaga tehtud proovid andsid kõige madalamaid leostumise tulemusi sama reoveepuhasti reovee ja atsetaadi lisamisel aktiivmudale.

Atsetaadi ja sünteetilise reovee lisamisel aktiivmudale määrati reoveepuhasti nr 1 mudast bioloogiliselt vabanenud fosfori osakaaluks aktiivmudas sisalduvast üldfosforist 53,5% ja reoveepuhasti nr 2 mudast 46%. Atsetaadi ja kraanivee lisamisel reoveepuhasti nr 1 settele saadi bioloogiliselt vabanenud fosfori osakaaluks 47% ja teises reoveepuhastis 25,6%. Atsetaadi ja vastava reoveepuhasti reovee lisamisel aktiivmudale olid bioloogiliselt vabanenud fosfori osakaalud 53,5% reoveepuhasti nr 1 ja 17,6% reoveepuhasti nr 2 mudas.

Tulemustest järeldub, et bioloogiliselt ärastatud fosfori määramiseks reoveest on kõige sobivam meetodika see, kus aktiivmudale lisatava katseseguna kasutatakse kraaniveega lahjendatud sünteetilist reovett ja atsetaati. Sünteetiline reovesi ja atsetaat on sobivaks süsinikuallikaks bioloogilist fosforiärastust läbiviivatele mikroorganismidele. Väljatöötatud meetodika rakendamisel saab hinnata reoveepuhastite bioloogilist fosforiärastust. Väljatöötatud meetodikat rakendati viie Eesti reoveepuhasti bioloogilise fosforiärastuse hindamiseks. Tulemuste põhjal leiti, et kui bioloogilise fosforiärastuse tehnoloogiaga reoveepuhastites doseeritakse fosfaatiooni sadestavat kemikaali liias, langeb bioloogilise fosforiärastuse efektiivsus. Töö tulemusena võib väita, et tõhustatud bioloogiline fosforiärastus on sobiv opereerimisviis heitveele esitatavate nõuete täitmiseks, kui sadestuskemikaali lisatakse mõistlikul määral.

Summary

In this thesis, a methodology to determine the rate of biologically removed phosphorus from wastewater was developed. Active sludge from two wastewater treatment plants (WWTP) with biological phosphorus removal technologies, was used for the tests. In order to achieve the goals, the leaching capacity of phosphate from active sludge during anaerobic treatment was investigated by adding three test mixtures with different composition to the active sludge. The first test mixture consisted of tap water and acetate, the second one of wastewater and acetate and the third one consisted of synthetic wastewater.

The experiments showed that the highest leached phosphate concentrations from the sludge were achieved with test mixture consisting of synthetic wastewater and acetate. After six hours, the leached phosphate concentrations from the activated sludge of WWTP No. 1 were 11,51 PO₄-P/g MLSS and concentrations of WWTP No. 2 16,38 mg PO₄-P/g MLSS. The lowest leached phosphate concentrations from sludge within six hours were achieved with acetate being the only added carbon source to the sludge. The samples from the WWTP No. 2 yielded the lowest leached phosphate concentrations from the sludge when wastewater from the same WWTP and acetate were added to the sludge.

When acetate and synthetic wastewater were added to active sludge, the proportion of biologically released phosphate of sludge from WWTP No. 1 was 53,5% of the total phosphorus content in the sludge. The proportion of released phosphate of sludge from WWTP No. 2 was 46%. When tap water and acetate were added to sludge from WWTP No. 1 sludge, the proportion biologically released phosphate reached 47%, while with WWTP No. 2 sludge it reached 25,6%. When acetate and the same WWTP's wastewater were added to active sludge, the proportions of biologically released phosphate were 53,5% in the first and 17,6% in the second WWTP's sludge.

The results show that the most suitable test mixture for developed methodology consisted of synthetic wastewater, diluted with tap water, and acetate. Synthetic wastewater and acetate serve as good carbon source to microorganisms present in biological phosphorus removal process and the test mixture is overall well-suited for the methodology. The developed methodology was applied to assess the performance of biological phosphorus removal in five different WWTPs in Estonia. It was found that the efficiency of biological phosphorus removal decreased by adding excessive amount of precipitants in WWTP. Based on the results of this

study, it can be concluded that enhanced biological phosphorus removal is a suitable operating method to meet the requirements for wastewater, if a reasonable amount of precipitant is added.

Tänuavaldused

Soovin avaldada tänu oma juhendajatele Taavo Tennole, Edith Viirlaidile, Siiri Vellingule ning töö eksperimentaalse osa teostamist toetanud Anne Paaverile, Veiko Heinale ja Aimar Kivirüüdile.

Kasutatud kirjandus

- Anupama, V. N., Amrutha, P. N., Chitra, G. S., & Krishnakumar, B. (2008). Phosphatase activity in anaerobic bioreactors for wastewater treatment. *Water Research*, 42(10), 2796–2802. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.02.014>
- Arvin, E., & Jenkins, D. (1985). Biological removal of phosphorus from wastewater. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 15(1), 25–64.
- Bertanza, G., Menoni, L., Capoferri, G. U., & Pedrazzani, R. (2020). Promoting biological phosphorus removal in a full scale pre-denitrification wastewater treatment plant. *Journal of environmental management*, 254, 109803.
- Chen, Y., Lan, S., Wang, L., Dong, S., Zhou, H., Tan, Z., & Li, X. (2017). A review: Driving factors and regulation strategies of microbial community structure and dynamics in wastewater treatment systems. *Chemosphere*, 174, 173–182. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.01.129>
- Choi, Y.-Y., Baek, S.-R., Kim, J.-I., Choi, J.-W., Hur, J., Lee, T.-U., Park, C.-J., & Lee, B. J. (2017). Characteristics and biodegradability of wastewater organic matter in municipal wastewater treatment plants collecting domestic wastewater and industrial discharge. *Water*, 9(6), 409.
- Clark, T., & Stephenson, T. (1998). Effects of chemical addition on aerobic biological treatment of municipal wastewater. *Environmental technology*, 19(6), 579–590.
- Corbridge, D. E. (2013). *Phosphorus: Chemistry, biochemistry and technology*. CRC press.
- de-Bashan, L. E., & Bashan, Y. (2004). Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997–2003). *Water Research*, 38(19), 4222–4246. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.07.014>
- Elser, J. J. (2012). Phosphorus: A limiting nutrient for humanity? *Current opinion in biotechnology*, 23(6), 833–838.
- Filippelli, G. M. (2008). The global phosphorus cycle: Past, present, and future. *Elements*, 4(2), 89–95.
- Gilmour, D., Blackwood, D., Comber, S., & Thornell, A. (2008). Identifying human waste contribution of phosphorus loads to domestic wastewater. *Proceedings at the 11th International Conference on Urban Drainage, Held in Edinburgh, Scotland, UK*, 1–10.
- HELCOLM. (2021). *Palette of Solutions for Nutrient Recycling in the Baltic Sea Region*. Platform BSR Water. <https://helcom.fi/wp-content/uploads/2021/07/Palette-of-Solutions-for-Nutrient-Recycling-in-the-BSR.pdf>

- Hem, J. D. (1985). *Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water* (Kd 2254). Department of the Interior, US Geological Survey.
- Henze, M., & Comeau, Y. (2008). Wastewater characterization. *Biological wastewater treatment: Principles modelling and design*, 33–52.
- Henze, M., van Loosdrecht, M. C., Ekama, G. A., & Brdjanovic, D. (2008). *Biological wastewater treatment*. IWA publishing.
- Hirota, R., Kuroda, A., Kato, J., & Ohtake, H. (2010). Bacterial phosphate metabolism and its application to phosphorus recovery and industrial bioprocesses. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 109(5), 423–432. <https://doi.org/10.1016/j.jbiosc.2009.10.018>
- Janssen, P. M. J., Meinema, K., & van der Roest, H. F. (2002). *Biological Phosphorus Removal: Manual for design and operation*. IWA.
- Kargi, F., Uygur, A., & Başkaya, H. S. (2005). Phosphate uptake and release rates with different carbon sources in biological nutrient removal using a SBR. *Journal of Environmental Management*, 76(1), 71–75.
- Lembit Nei & Aksel Koorits. (2005). *Sissejuhatus keskkonnakeemiasse*. MTÜ Keskkonnakiatse Instituut.
- López-Vázquez, C. M., Hooijmans, C. M., Brdjanovic, D., Gijzen, H. J., & van Loosdrecht, M. C. (2008). Factors affecting the microbial populations at full-scale enhanced biological phosphorus removal (EBPR) wastewater treatment plants in The Netherlands. *Water research*, 42(10–11), 2349–2360.
- Melia, P. M., Cundy, A. B., Sohi, S. P., Hooda, P. S., & Busquets, R. (2017). Trends in the recovery of phosphorus in bioavailable forms from wastewater. *Chemosphere*, 186, 381–395.
- Meybeck, M. (1993). *Interactions of C, N, P and S Biochemical Cycles and Global Change*. NATO ASI.
- Mölder, H. (1983). *Reovee puhaustusseadmed II*. Tallinna Polütehniline Instituut.
- Oliveira, M., & Machado, A. V. (2013). The role of phosphorus on eutrophication: A historical review and future perspectives. *Environmental Technology Reviews*, 2(1), 117–127. <https://doi.org/10.1080/21622515.2013.861877>
- Ong, Y. H., Chua, A. S. M., Fukushima, T., Ngoh, G. C., Shoji, T., & Michinaka, A. (2014). High-temperature EBPR process: The performance, analysis of PAOs and GAOs and the fine-scale population study of *Candidatus "Accumulibacter phosphatis"*. *Water research*, 64, 102–112.

- Pacheco, C. R. C. P. (2018). *Phosphorus Removal (EBPR) In a Resource Recovery Scenario*. https://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/666850/crcp1de1.pdf?sequence=5.xml&fbclid=IwAR2hgDdscuQ0K_UdiFBPuDRJV2RZjzTF0HwAv_o8IK6piZkcto9HugV3Np4
- Petzet, S., & Cornel, P. (2012). Prevention of Struvite Scaling in Digesters Combined With Phosphorus Removal and Recovery—The FIX-Phos Process. *Water Environment Research*, 84(3), 220–226. <https://doi.org/10.2175/106143012X13347678384125>
- Raj, S. E., Banu, J. R., Kaliappan, S., Yeom, I.-T., & Kumar, S. A. (2013). Effects of side-stream, low temperature phosphorus recovery on the performance of anaerobic/anoxic/oxic systems integrated with sludge pretreatment. *Bioresource technology*, 140, 376–384.
- Ramos-Suarez, M., Zhang, Y., & Outram, V. (2021). Current perspectives on acidogenic fermentation to produce volatile fatty acids from waste. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 20(2), 439–478.
- Safi, M. J., Bhagwanth Rao, M., Surya Prakash Rao, K., & Govil, P. K. (2006). Chemical analysis of phosphate rock using different methods—Advantages and disadvantages. *X-Ray Spectrometry: An International Journal*, 35(3), 154–158.
- Seviour, R., & Nielsen, P. H. (2010). *Microbial ecology of activated sludge*. IWA publishing.
- Szabó, A., Takács, I., Murthy, S., Daigger, G., Liesko, I., & Smith, S. (2008). Significance of design and operational variables in chemical phosphorus removal. *Water Environment Research*, 80(5), 407–416.
- Zhang, C., Chen, Y., & Liu, Y. (2007). The long-term effect of initial pH control on the enrichment culture of phosphorus- and glycogen-accumulating organisms with a mixture of propionic and acetic acids as carbon sources. *Chemosphere*, 69(11), 1713–1721. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.06.009>
- Tarayre, C., Nguyen, H.-T., Brognaux, A., Delepierre, A., De Clercq, L., Charlier, R., Michels, E., Meers, E., & Delvigne, F. (2016). Characterisation of phosphate accumulating organisms and techniques for polyphosphate detection: A review. *Sensors*, 16(6), 797.
- Valsami-Jones, E. (2004). *Phosphorus in Environmental Technologies Principles and Applications*. IWA.
- van Lier, J. B., Mahmoud, N., & Zeeman, G. (2008). Anaerobic Wastewater Treatment. *Biological wastewater treatment* (1k 417–456). IWA Publisher. [file:///C:/Users/HP/Downloads/Chapter%2016%20-%20Anaerobic%20wastewater%20treatment%20\(Lecture%20notes\)%20\(1\).pdf](file:///C:/Users/HP/Downloads/Chapter%2016%20-%20Anaerobic%20wastewater%20treatment%20(Lecture%20notes)%20(1).pdf)

- Wang, L., Ye, C., Gao, B., Wang, X., Li, Y., Ding, K., Li, H., Ren, K., Chen, S., Wang, W., & Ye, X. (2023). Applying struvite as a N-fertilizer to mitigate N₂O emissions in agriculture: Feasibility and mechanism. *Journal of Environmental Management*, 330, 117143. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.117143>
- Wang, Y., Jiang, F., Zhang, Z., Xing, M., Lu, Z., Wu, M., Yang, J., & Peng, Y. (2010). The long-term effect of carbon source on the competition between polyphosphorus accumulating organisms and glycogen accumulating organism in a continuous plug-flow anaerobic/aerobic (A/O) process. *Bioresource technology*, 101(1), 98–104.
- Wentzel, M. C., Comeau, Y., Ekama, G. A., van Loosdrecht, M. C., & Brdjanovic, D. (2008). Enhanced biological phosphorus removal. *Biological Wastewater Treatment-Principles, Modelling and Design*, ed. Mogens Henze, 155–220.
- Wilfert, P., Kumar, P. S., Korving, L., Witkamp, G.-J., & van Loosdrecht, M. C. M. (2015). The Relevance of Phosphorus and Iron Chemistry to the Recovery of Phosphorus from Wastewater: A Review. *Environmental Science & Technology*, 49(16), 9400–9414. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b00150>
- Xie, C., Zhao, J., Tang, J., Xu, J., Lin, X., & Xu, X. (2011). The phosphorus fractions and alkaline phosphatase activities in sludge. *Bioresource Technology*, 102(3), 2455–2461. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.11.011>
- Ye, Y., Ngo, H. H., Guo, W., Liu, Y., Li, J., Liu, Y., Zhang, X., & Jia, H. (2017). Insight into chemical phosphate recovery from municipal wastewater. *Science of The Total Environment*, 576, 159–171. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.078>
- Yu, B., Luo, J., Xie, H., Yang, H., Chen, S., Liu, J., Zhang, R., & Li, Y.-Y. (2021). Species, fractions, and characterization of phosphorus in sewage sludge: A critical review from the perspective of recovery. *Science of the Total Environment*, 786, 147437.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Elisabeth Kaldvee,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose „Reoveest bioloogiliselt ärastatud fosfori määramise meetoodika väljatöötamine“

mille juhendajad on Taavo Tenno, Edith Viirlaid ja Siiri Velling,

reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada, sealhulgas lisada digitaalarhiivi DSpace kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.

2. Annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace kaudu Creative Commons'i litsentsiga CC BY NC ND 4.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, alates **19.05.2023** kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
3. Olen teadlik, et punktides 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
4. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei riku ma teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse õigusaktidest tulenevaid õigusi.

Elisabeth Kaldvee

Tartus, 19.05.2023