



## Granulacja osadu czynnego w reaktorze SBR

Irena Wojnowska-Baryła, Agnieszka Cydzik-Kwiatkowska,  
Marcin Szatkowski, Łukasz Gutowski

Katedra Biotechnologii w Ochronie Środowiska, Wydział Ochrony Środowiska i Rybactwa, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, Olsztyn

### Granulation of activated sludge in SBR reactor

#### Summary

The effect of bioaugmentation with nitrifying bacteria on activated sludge granulation in column SBR was determined. Two reactors (R1, R2), operating at hydraulic retention time of 0.62 d, wastewater exchange ratio of 80%, and settling time of 5 minutes, were employed for the removal of organic, nitrogen and phosphorus compounds from the mixture of synthetic wastewater and wastewater from sludge dewatering ( $COD/N = 2.4$ ). After 50 days of cultivation, mature granules appeared. In the last stage of the experiment COD, nitrogen and phosphorus load was about  $0.3 \text{ g COD} \cdot \text{g TSS}^{-1} \cdot \text{cycle}^{-1}$ ,  $0.08 \text{ g N} \cdot \text{g TSS}^{-1} \cdot \text{cycle}^{-1}$ , and  $0.02 \text{ g P} \cdot \text{g TSS}^{-1} \cdot \text{cycle}^{-1}$ . COD and phosphorus removal rates were at the level of 60 and 50%, respectively. Bioaugmentation positively influenced nitrification efficiency in the reactor.

#### Key words:

cultivation of granular sludge, bioaugmentation, nitrification efficiency.

#### Adres do korespondencji

Agnieszka  
Cydzik-Kwiatkowska,  
Katedra Biotechnologii  
w Ochronie Środowiska,  
ul. Słoneczna 45G,  
14-709 Olsztyn;  
e-mail: agnieszka.  
cydzik@uwm.edu.pl

---

biotechnologia

1 (88) 161–169 2010

### 1. Wstęp

W systemach oczyszczania ścieków powszechnie wykorzystuje się właściwości mikroorganizmów do tworzenia struktur takich jak kłaczkę, błona biologiczna czy granule. Zasiedlenie biomasą w postaci granul pozwala na uzyskiwanie wysokiej koncentracji bakterii w reaktorze. W kłaczkę osadu czynnego bakterie stanowią 20% suchej masy, w granuli ich udział wzrasta nawet do 80% suchej masy. Mikrobiologiczna granulacja jest procesem wymagającym interakcji komórka-komórka obejmującym zjawiska

biologiczne, fizyczne i chemiczne. Granulacja zachodzi zarówno w warunkach bez-tlenowych, jak i tlenowych, jednakże jej mechanizm nie jest ostatecznie poznany. Liu i Tay (1) porównali granule do zwartych i gęstych agregatów mikroorganizmów o kulistym kształcie. Niemal powszechnie tlenowe granule hodowane są w sekwencyjnych reaktorach SBR (2-4). W cyklu pracy reaktora SBR występują przemienne warunki głodowe i żywieniowe. W okresie głodowania bakterie stają się bardziej hydrofobowe, co sprzyja adhezji i tworzeniu trójwymiarowej stabilnej struktury o dużej gęstości (5).

Granule tlenowe mogą tworzyć się w szerokim zakresie obciążeń reaktora dochodzącym do  $15 \text{ kg ChZT} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$  (6), w obecności takich substratów jak glukoza, octan (6), etanol (7), fenol (8), gliceryna odpadowa z produkcji biodiesla (9) czy ścieki syntetyczne (10). Fizyczna stabilność granul tlenowych zmniejsza się wraz ze wzrostem obciążenia ładunkiem zanieczyszczeń, a ich struktura jest determinowana głównie przez siły hydrodynamiczne w reaktorze. Prędkość przepływu powietrza przez reaktor na poziomie  $1,2 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$  stymuluje bakterie do wydzielania większej ilości zewnątrzkomórkowych polisacharydów, co korzystnie wpływa na proces granulacji (1,11).

Wykorzystanie granul tlenowych do oczyszczania ścieków wymaga skrócenia czasu ich hodowli i dojrzewania oraz wyznaczenia warunków sprzyjających granulacji w różnych typach reaktorów. Korzystne jest również zwiększanie stabilności wytworzonych struktur poprzez wprowadzanie wyselekcjonowanych kultur mikroorganizmów. Ivanov i in. (12) w celu przyspieszenia procesu granulacji zastosowali kultury bakterii o zwiększonej hydrofobowości. W przeciągu kilku dni od rozpoczęcia zaszczepiania uzyskano granule, które wykorzystano do oczyszczania ścieków. Liu i in. (7) kształtowali skład granuli zwiększając stosunek N/ChZT w oczyszczanych ściekach. Zwiększenie udziału azotu w ściekach spowodowało wzrost udziału wolno rosnących bakterii nitryfikacyjnych oraz poprawę wytrzymałości mechanicznej granul.

Moy i in. (6) oraz Jiang i in. (8) udowodnili, że granule tlenowe wykazują zdolność usuwania związków węglowych, azotowych i fosforowych ze ścieków, co może być zastosowane do projektowania zintegrowanych systemów oczyszczania. Tsuneda i wsp. (13) stosowali z powodzeniem tlenowe granule do oczyszczania ścieków o stężeniu azotu amonowego dochodzącym do  $1000 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ . Yang i in. (14) uzyskali stabilne usuwanie związków azotowych przez osad granulowany, będące wynikiem redukcji azotanów (III i V) do azotu gazowego. Liu i in. (15) wyhodowali tlenowe granule gdy wskaźnik N/C wynosił od 5/100 do 30/100, przy czym udział bakterii nitryfikacyjnych w biomacie korelował ze wzrostem tego wskaźnika. Lin i in. (16) uzyskali osad granulowany, w którym ilość skumulowanego fosforu dochodziła do 9,3% s.m.

Celem pracy było określenie wpływu zaszczepienia reaktora bakteriami nitryfikacyjnymi na proces granulacji osadu oraz efektywność usuwania zanieczyszczeń, gdy substratem była mieszanina wód nadosadowych i ścieków syntetycznych o stosunku  $\text{ChZT}/\text{N}_{\text{og}}$  na poziomie 2,4.

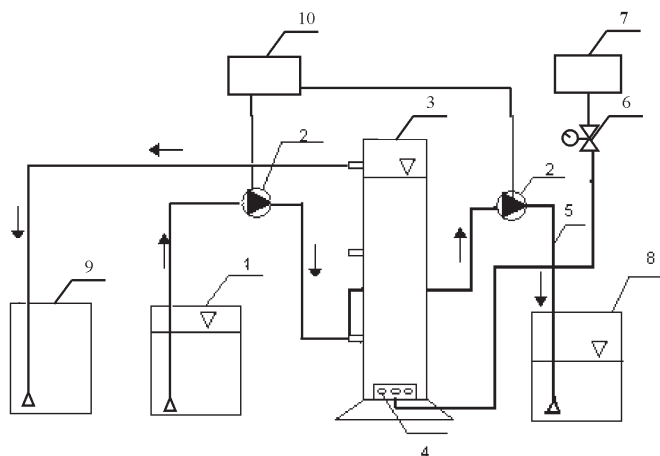
## 2. Materiały i metody badań

Proces tlenowej granulacji prowadzono w dwóch reaktorach kolumnowych typu SBR z polimetakrylanu metylu (PMMA) w kształcie walca o średnicy 100 mm, wysokości 1000 mm i objętości czynnej 5 l. Schemat stanowiska badawczego przedstawiono na rysunku 1.

Cykl pracy reaktora trwał 12 godzin i obejmował fazy: doprowadzania ścieków (2 min), napowietrzania (711 min), sedimentacji (5 min), odprowadzania ścieków oczyszczonych (2 min). Stopień wymiany objętościowej ścieków wynosił 80%. W fazie napowietrzania przez dyfuzor średniopęcherzykowy, umieszczony na dnie reaktora, podawano sprężone powietrze w ilości  $3,75 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ .

Do hodowli osadu czynnego wykorzystano ścieki syntetyczne o składzie zaproponowanym przez Coehlo i in. (17, zmodyfikowane) zmieszane w stosunku 3:1 z wodami nadosadowymi wydzielonymi z przefermentowanych osadów ściekowych podczas mechanicznego odwadniania. Ze ściekami syntetycznymi nie wprowadzano azotu oraz węgla organicznego. Średnie wartości wskaźników zanieczyszczeń w ściekach zmieszanych przedstawiono w tabeli, stosunek  $\text{ChZT}/\text{N}_{\text{og}}$  w mieszaninie ścieków wynosił około 2,4 i wynikał ze składu wód nadosadowych.

Osad czynny do hodowli osadu granulowanego pobrano z laboratoryjnego reaktora SBR pracującego w skali półtechnicznej. Przed wprowadzeniem do reaktorów osad czynny zagęszczano oraz przemywano. Początkowe stężenie zawiesin w reaktorach



Rys. 1. Schemat reaktora do hodowli osadu granulowanego. 1 – zbiornik ścieków surowych, 2 – pompa perystaltyczna, 3 – reaktor kolumnowy SBR, 4 – dyfuzor średniopęcherzykowy, 5 – system dekantacji, 6 – zawór elektromagnetyczny, 7 – sprężarka, 8 – zbiornik ścieków oczyszczonych, 9 – zbiornik przelewowy, 10 – układ sterujący.

Tabela

Średnie wartości wskaźników zanieczyszczeń w ściekach zmieszanych. Po symbolu  $\pm$  podano odchylenie standardowe

Wskaźniki	Średnie stężenie [mg/dm <sup>3</sup> ]
związki organiczne (ChZT)	352 $\pm$ 125
azot ogólny	146 $\pm$ 83
azot amonowy	95 $\pm$ 15
fosfor ogólny	25 $\pm$ 10,8

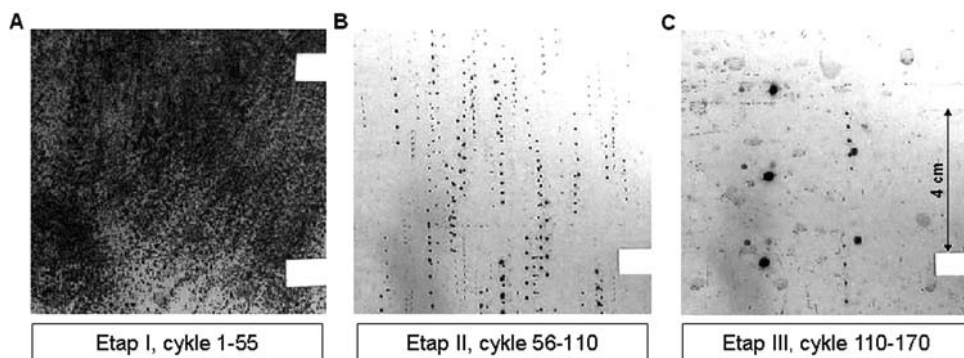
wyniosło 3500 mg s.m · l<sup>-1</sup>. Po tygodniowym okresie adaptacji osadu czynnego do warunków doświadczenia w odstępach czterodniowych wykonywano analizy fizyczno-chemiczne wskaźników zanieczyszczenia zgodnie z Katalogiem Polskich Norm (www.pkn.pl). W ściekach kontrolowano chemiczne zapotrzebowanie tlenu (ChZT), stężenie azotu amonowego, organicznego, azotanowego (III) i (V), azot w biomacie, fosfor ogólny, stężenie ortofosforanów, stężenie zawiesin ogólnych metodą wagową. W badaniach określano indeks objętościowy osadu (IO). Zmiany w wyglądzie osadu w miarę postępującej granulacji dokumentowano za pomocą testu swobodnego opadania (9). Do obliczeń parametrów technologicznych (czas zatrzymania, stopień wymiany objętościowej, obciążenie osadu ładunkiem zanieczyszczeń) zastosowano standardowe formuły (18), uwzględniając cykl pracy reaktora.

W reaktorze R1 prowadzono proces granulacji bez wprowadzania zaszczepu. Do reaktora R2 raz na 14 cykli wprowadzono 25 ml zaszczepu stanowiącego mieszanek bakterii nitryfikacyjnych Amnite NS500 (ang. Wirexim Professional Biotechnologie). Stosowany produkt zawierał heterogeniczną mieszanek bakterii utleniających amoniak z *Nitrosomonas europaea*, jako kulturą dominującą.

### 3. Wyniki i dyskusja

Przyjęte w badaniach parametry technologiczne pracy reaktora sprzyjały formowaniu się osadu granulowanego. Za (19) oraz (20) w eksperymencie utrzymywano czas sedymentacji na poziomie 5 minut. Na podstawie badań własnych oraz danych literaturowych (21) hodowle prowadzono przy 12-godzinnym cyklu pracy reaktora. W omawianym eksperymencie zastosowano za Liu i in. (22) wysoki stopień wymiany objętościowej na poziomie 80%, co w początkowym okresie powodowało wymywanie biomasy z reaktora, ale równocześnie sprzyjało tworzeniu się agregatów.

Wprowadzanie do reaktora powietrza z intensywnością 3,75 l·min<sup>-1</sup> powodowało ruch turbulentny cieczy zwiększający udział sił ścinających w kształtowaniu granul (11). W hodowli osadu granulowanego powszechnie uznaje się, że reaktor powinien charakteryzować się wysokim stosunkiem wysokości (H) do średnicy (D),

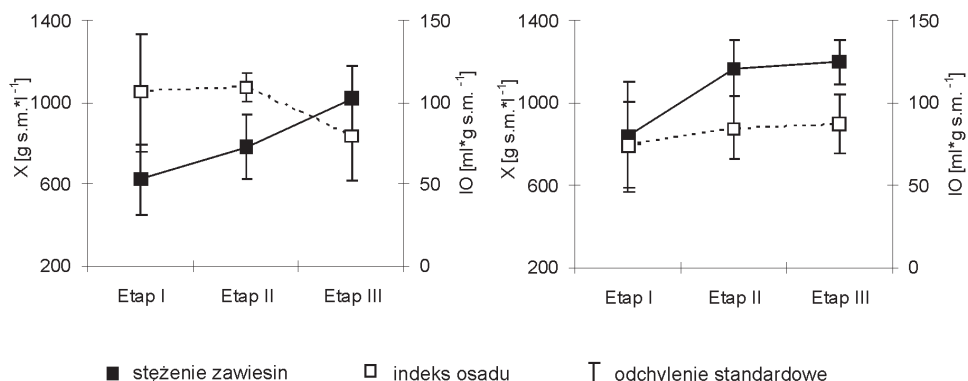


Rys. 2. Zmiany morfologii osadu podczas procesu granulacji, dokumentowane za pomocą testu swobodnego opadania: osad kłaczkowany, I etap badań (A), drobne granule, II etap badań (B) dojrzałe granule, III etap badań (C).

co wpływa na selekcję mikroorganizmów, podobnie jak krótki czas sedymentacji (3). W eksperymencie wykorzystano reaktor o stosunku H/D równym 10. Eksploatacja układu przy opisanych założeniach technologicznych pozwoliła na uzyskanie osadu granulowanego w obu reaktorach.

Hodowla w pełni ukształtowanych granул zwykle wymaga kilku miesięcy (5,7). Prezentowane badania prowadzono przez trzy miesiące. W eksperymencie wyróżniono 3 etapy hodowli osadu granulowanego wynikające ze zmian morfologii osadu (rys. 2). Etap I obejmował okres od 1 do około 55 cyklu pracy reaktorów i charakteryzował się występowaniem osadu głównie w formie luźnych kłaczków. W etapie II, trwającym od około 56 do 110 cyklu, w biomase zaczęły dominować drobne, zwarte granule o średnicy nie przekraczającej 1 mm. Etap III trwał od 111 cyklu do końca hodowli i charakteryzował się pojawieniem się granул o średnicy przekraczającej 1 mm. Obserwowana granulacja zachodziła relatywnie szybko, ponieważ już w 28. dobie hodowli widoczne były zmiany w morfologii biomasy. Wang i in. (10) przy obciążeniu reaktora ładunkiem zanieczyszczeń na poziomie  $0,4 \text{ kg ChZT} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{cykl}^{-1}$  i 9-godzinnym hydraulicznym czasie zatrzymania odnotowali pojawienie się drobnych granул dopiero w 67. dniu (537 cyklu) od rozpoczęcia hodowli.

W początkowym okresie hodowli osadu granulowanego zwykle następuje wymywanie biomasy z reaktora wynikające z krótkiego czasu sedymentacji i wysokiego stopnia wymiany objętościowej. Wang i in. (10) obserwowali obniżenie stężenia zawieszin z  $7800 \text{ mg s.m.} \cdot \text{l}^{-1}$  do  $3500 \text{ mg s.m.} \cdot \text{l}^{-1}$  w ciągu 25. pierwszych dni eksperymentu. W prezentowanych badaniach na początku okresu adaptacji stężenie zawieszin utrzymywane było na poziomie  $3500 \text{ mg s.m.} \cdot \text{l}^{-1}$ . Skrócenie czasu sedymentacji do 5 minut w okresie adaptacji, powodowało wymywanie biomasy i stopniowy spadek stężenia biomasy w reaktorach. Skutkowało to niskim średnim stężeniem zawieszin w pierwszym etapie badań, które wyniosło  $624 \pm 173 \text{ mg s.m.} \cdot \text{l}^{-1}$  i  $838 \pm 265 \text{ mg s.m.} \cdot \text{l}^{-1}$  odpowiednio w reaktorze R1 i R2 (rys. 3). W etapie II i III ilość biomasy



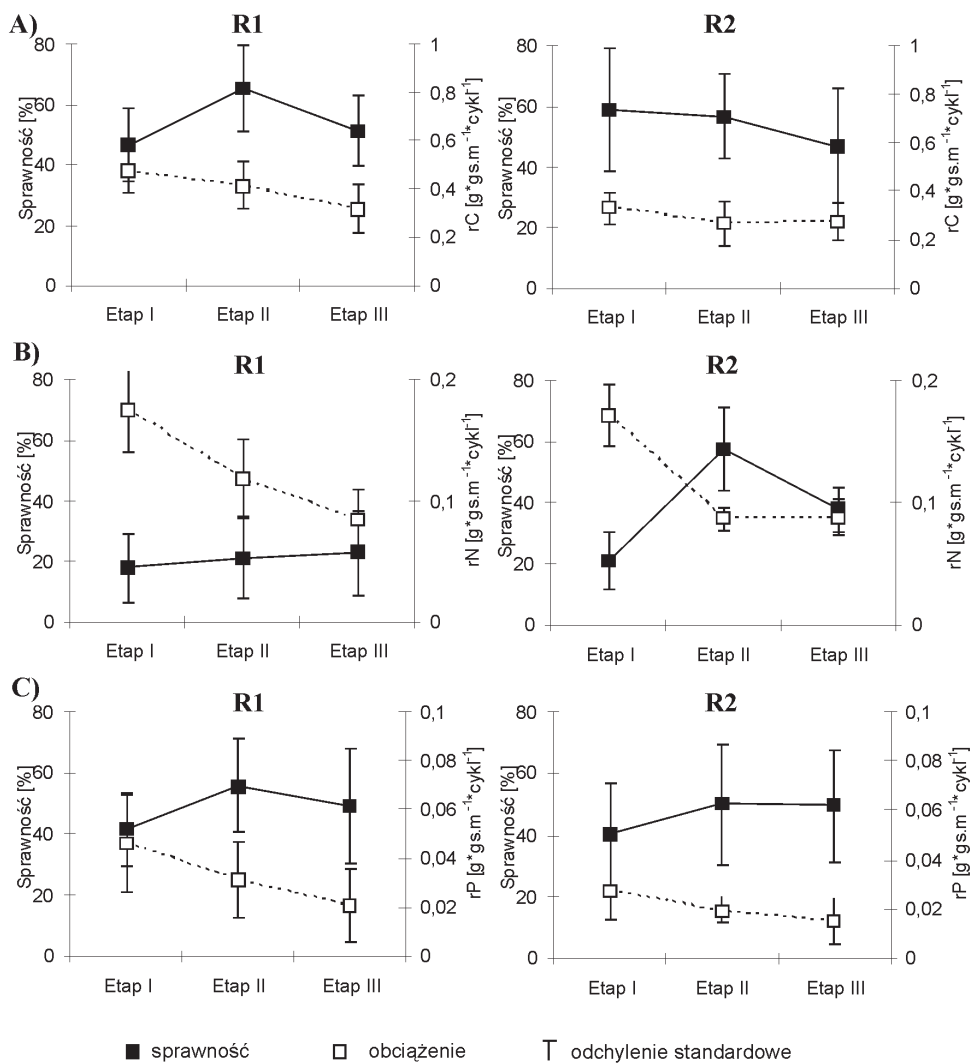
Rys. 3. Zmiany stężenia zawiesin oraz IO w reaktorze R1 (A) oraz reaktorze R2 (B).

w reaktorach zwiększała się i osiągnęła poziom  $1000 \text{ mg s.m.} \cdot \text{l}^{-1}$  w reaktorze R1 i  $1200 \text{ mg s.m.} \cdot \text{l}^{-1}$  w reaktorze R2 wzbogaconym zaszczeniem bakterii nitryfikacyjnych. Średnia wartość współczynnika przyrostu biomasy była niska i wyniosła odpowiednio  $0,35 \pm 0,2 \text{ g s.m.} \cdot \text{g ChZT}_{\text{us}}^{-1}$  oraz  $0,31 \pm 0,17 \text{ g s.m.} \cdot \text{g ChZT}_{\text{us}}^{-1}$  w reaktorze R1 i R2.

Cechą charakterystyczną osadu granulowanego jest niski indeks sedimentacji na poziomie  $70 \text{ ml} \cdot \text{g s.m.}^{-1}$  (23). W prezentowanym eksperymencie wartości indeksu w ostatnim etapie hodowli były zbliżone do wielkości podawanych w literaturze. W reaktorze R1 w etapie I i II eksperymentu IO utrzymywał się na poziomie  $100 \text{ ml} \cdot \text{g s.m.}^{-1}$ , natomiast w III wynosił średnio  $79 \pm 27 \text{ ml} \cdot \text{g s.m.}^{-1}$  (rys. 3). W reaktorze R2 przez cały okres badań indeks utrzymywał się na poziomie  $80 \text{ ml} \cdot \text{g s.m.}^{-1}$ .

Obciążenie osadu czynnego ładunkiem ChZT ( $r_C$ ) w obu reaktorach ulegało w trakcie badań nieznacznemu obniżeniu, wynikającemu ze wzrostu ilości biomasy w reaktorach (rys. 3 i 4). W końcowej fazie hodowli osadu granulowanego  $r_C$  wyniosło średnio  $0,31 \pm 0,1 \text{ g ChZT} \cdot \text{g s.m.}^{-1} \cdot \text{cykl}^{-1}$  w reaktorze R1 oraz  $0,27 \pm 0,08 \text{ g ChZT} \cdot \text{g s.m.}^{-1} \cdot \text{cykl}^{-1}$  w reaktorze R2. Na rysunku 4, uśredniając wartości wskaźników z każdego etapu hodowli, przedstawiono sprawność usuwania węgla (ChZT) fosforu oraz efektywność nitryfikacji osadu granulowanego. Sprawność usuwania związków organicznych wyrażonych wartością ChZT była zbliżona w obu reaktorach i mieściła się w przedziale 50-60%.

Podczas hodowli osadu granulowanego obciążenie osadu granulowanego ładunkiem azotu w etapie I w obu reaktorach było wysokie i wyniosło około  $0,17 \text{ g N} \cdot \text{g s.m.}^{-1} \cdot \text{cykl}^{-1}$ , by pod koniec eksperymentu obniżyć się do  $0,088 \pm 0,01 \text{ g N} \cdot \text{g s.m.}^{-1} \cdot \text{cykl}^{-1}$  w reaktorze R1 i  $0,084 \pm 0,02 \text{ g N} \cdot \text{g s.m.}^{-1} \cdot \text{cykl}^{-1}$  w reaktorze R2. W reaktorze R1 podczas hodowli osadu granulowanego sprawność utleniania azotu amonowego utrzymywała się na poziomie 20% (rys. 4B). Okresowe zaszczenie reaktora R2 mieszanką bakterii nitryfikacyjnych I fazy wpłynęło korzystnie na właściwości ni-



Rys. 4. Średnie obciążenie osadu ładunkiem ChZT, azotu, fosforu oraz sprawność usuwania ChZT (A), nitrifikacji (B), usuwania fosforu (C), dla każdego z reaktorów (R1, R2) w kolejnych etapach badań.

tryfikacyjne biomasy. W etapie I w reaktorze R2 sprawność nitrifikacji wyniosła  $21 \pm 9,5\%$  i była zbliżona do wartości uzyskanych w reaktorze R1. W etapach II i III sprawność utleniania azotu amonowego wzrosła odpowiednio do  $57,5 \pm 13,7\%$  i  $38 \pm 7,3\%$ .

Obciążenie osadu ładunkiem fosforu, podobnie jak ładunkiem węgla i azotu, w obu reaktorach stopniowo się obniżało w kolejnych etapach eksperymentu. W reaktorze R1 spadło z  $0,046 \pm 0,02 \text{ g P} \cdot \text{g s.m}^{-1} \cdot \text{cykl}^{-1}$  w etapie I do  $0,02 \pm 0,01 \text{ g P} \cdot \text{g s.m}^{-1} \cdot \text{cykl}^{-1}$

w etapie III (rys. 4). W reaktorze R2 obniżyło się z  $0,027 \pm 0,01 \text{ g P} \cdot \text{g s.m}^{-1} \cdot \text{cykl}^{-1}$  w etapie I do  $0,015 \pm 0,01 \text{ g P} \cdot \text{g s.m}^{-1} \cdot \text{cykl}^{-1}$  w etapie III. Stężenie ortofosforanów na początku fazy napowietrzania w reaktorach wynosiło średnio  $20 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ . W obu reaktorach sprawność usuwania fosforu kształtowała się na poziomie około 50%. Wobec obserwowanego niskiego przyrostu biomasy ilość fosforu wykorzystana na syntezę biomasy była niewielka i wyniosła około  $1 \text{ mg P} \cdot \text{l}^{-1}$ . Wysoka sprawność usuwania fosforu wskazuje zatem na zachodzące w osadzie granulowanym procesy kumulacji polifosforanów. Podobne zjawisko obserwował Lin i wsp. (16). Autorzy zmieniając stosunek P/ChZT w ściekach z 1/100 do 10/100 stymulowali rozwój bakterii kumulujących polifosforany, przez co zawartość fosforu w komórkach zmieniała się w granicach 1,9-9,3% s.m.

Na podstawie danych literaturowych oraz badań własnych wskazuje się, że dynamicznie rozwijająca się technologia granulowanego osadu czynnego hodowanego w warunkach tlenowych ma bardzo duże możliwości aplikacyjne, konieczna jest jednak optymalizacja parametrów prowadzenia procesu. W prezentowanych badaniach wykazano, że możliwe jest uzyskanie osadu granulowanego stosując jako substrat mieszaninę wód nadosadowych i ścieków syntetycznych (ChZT/ $N_{\text{og}}$  na poziomie 2,4). Przy stopniu wymiany objętościowej ścieków 80%, czasie zatrzymania 0,62 d oraz długości fazy sedymentacji 5 min osad granulowany uzyskano po około 50. dniach hodowli. Efektywność usuwania węgla utrzymywała się na poziomie 60%, natomiast fosfor usuwany był ze sprawnością 50%, wskazującą na kumulację polifosforanów w komórkach mikroorganizmów. W badaniach wskazuje się również, że okresowe wprowadzanie do reaktora zaszczepu będącego mieszaniną bakterii nityfikacyjnych I fazy zwiększa sprawność utleniania azotu amonowego przez osad granulowany.

## Literatura

1. Liu Y., Tay J.-H., (2004), *Biotech. Adv.*, 22, 533-548.
2. Morgenroth E., Sherden T., van Loosdrecht M. C. M., Heijnen J. J., Wilderer P. A., (1997), *Water Res.*, 31, 3191-3194.
3. Beun J. J., Hendriks A., van Loosdrecht M. C. M., Morgenroth E., Wilderer P. A., Heijnen J. J., (1999), *Water Res.*, 33, 2283-2290.
4. Adav S. S., Lee D. J., Show K. Y., Tay J.-H., (2008), *Biotech. Adv.*, 26, 411-415.
5. Tay J. H., Liu Q. S., Liu Y., (2001), *J. of App. Microb.*, 91, 168-175.
6. Moy B. Y., Tay J. H., Toh S. K., Liu Y., Tay S. T., (2002), *Lett. of App. Microb.*, 34, 407-412.
7. Liu Y., Yang S.-F., Tay J.-H., (2004), *J. of Biotech.*, 108, 161-169.
8. Jiang H. L., Tay J. H., Tay S. T. L., (2002), *Lett. App. Microb.*, 35, 439-445.
9. Cydzik-Kwiatkowska A., Białowiec A., Wojnowska-Baryła I., Smoczyński L., (2009), *Arch. of Envir. Prot.* (w druku).
10. Wang Q., Du G., Chen J., (2004), *Proc. Biochem.*, 39, 557-563.
11. Tay J.-H., Liu Q. S., Liu Y., (2001), *App. Microb. Biotech.*, 57, 227-233.
12. Ivanov V., Tay J.-H., Liu Q. S. i in., (2005), *Microstructural optimization of wastewater treatment by aerobic granular sludge*, 43-52, IWA Publishing, London.



13. Tsuneda S., Nagano T., Hoshino T., Ejiri Y., Noda N., Hirata A., (2003), *Water Res.*, 37, 4965-4973.
14. Yang S. F., Tay J.-H., Liu Y., (2004), *Curr. Microb.*, 49, 42-46.
15. Liu Q. S., Tay J.-H., Liu Y., (2003), *Envir. Tech.*, 24, 1235-1242.
16. Lin Y. M., Liu Y., Tay J. H., (2003), *App. Microb. Biotech.*, 62, 430-435.
17. Coelho M. A. Z., Russo C., Araujo O. Q. F., (2000), *Water Res.*, 34, 2809-2817.
18. Metcalf and Eddy Inc., (1991), *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse*, Ed. G. Tchobanoglous, F. L. Burton, 3, McGraw Hill Inc., New York.
19. Beun J. J., van Loosdrecht M. C. M., Heijnen J. J., (2002), *Water Res.*, 36, 702-712.
20. Qin L., Tay J.-H., Liu Y., (2004), *Proc. Biochem.*, 39, 579-584.
21. Tay J.-H., Yang S.-F., Liu Y., (2002), *App. Microb. Biotech.*, 59, 332-337.
22. Liu Y., Wang Z.-W., Qin L., Liu Y.-Q., Tay J.-H., (2005), *App. Microb. Biotech.*, 67, 26-32.
23. Ivanov V., Wang X.-H., Tay S. T.-L., Tay J.-H., (2006), *App. Microb. Biotech.*, 70, 374-381.

### **Źródła internetowe**

[www.pkn.pl](http://www.pkn.pl)